Dr.-Ing. Alfred Perl.

# Ueber einige im Steinkohlenteer neuentdeckte Kohlenwasserstoffe.

München 1909
Akademische Buchdruckerei
von F. Straub

# Ueber einige im Steinkohlenteer neuentdeckte Kohlenwasserstoffe.

---

Von der

**K. Technischen Hochschule zu München**

zur

Erlangung der Würde eines

**Doktors der technischen Wissenschaften**

(Doktor-Ingenieurs)

**genehmigte Dissertation.**

ACAD. LUGD BAT BIBL.

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. **Alfred Perl**

aus Czernowitz (Österreich).

---

Referent:
**Prof. Dr. Gustav Schultz.**

Korreferent:
**Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.**

Tag der mündlichen Prüfung: 1. Juli 1909.

---

**München 1909**
Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit und Verehrung gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemisch-technischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn

**Professor Dr. G. Schultz,**

auf dessen gütige Veranlassung diese Untersuchungen vorgenommen wurden, für das mir während meiner Studienzeit entgegengebrachte Wohlwollen wie auch für das stets bekundete Interesse bei der Ausführung dieser Arbeit meinen aufrichtigen Dank zum Ausdruck zu bringen.

# Einleitung.

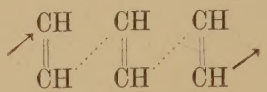
Unter den bisher aufgefundenen aromatischen Kohlenwasserstoffen des Steinkohlenteers nahm das Aethylbenzol eine etwas abgesonderte Stellung ein, da zuerst bei dieser Verbindung eine längere aliphatische Kette gefunden wurde. Es lag nun die Vermutung nahe, daß sich im Steinkohlenteer auch die höheren Homologen des Aethylbenzols vorfinden müssen, da sich kein Grund anführen läßt, der der Entstehung solcher Körper widersprechen würde.

Bei den jetzt geltenden Anschauungen über die Entstehung des Steinkohlenteers und speziell seiner aromatischen Kohlenwasserstoffe nimmt die sogenannte Aufbauungstheorie durch pyrogene Reaktionen Berthellots nicht mehr den allein gültigen Platz ein; durch Arbeiten von Lewis (Chemiker-Zeitung 1892 S. 384), Buntes (Journal für Gasbeleuchtung 1886 S. 595), Heintz (ibid. 1886 S. 294), Habers (B. 1896 S. 2691) und anderer, speziell aber durch die Arbeiten von Kraemer und Spilker (B. 1890 S. 84, 3169, 3269, 3276, 1896 S. 552) ist dieser Theorie eine andere entgegengestellt worden, die in der Steinkohle selbst das Vorhandensein gewisser komplizierter aromatischer Verbindungen voraussetzt und annimmt, daß auch Abbaureaktionen zur Bildung der aromatischen Kohlenwasserstoffe im Steinkohlenteer beigetragen haben.

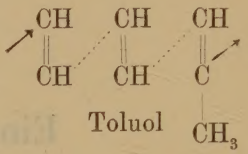
Die Theorie der pyrogenen Reaktionen von Berthellot (Ann. chim. phys. 1866 IV. 9, 413; 1867 IV. 12, 1; 1869 IV. 16, 143; 1877 V. 10, 169) geht von der Tatsache aus, daß es ihrem Begründer gelungen ist, aus Acetylen durch Erhitzen im rotglühenden Rohre Benzol herzustellen.

O. Jakobsen (B. 10, 853, B. 19, 2813) hat nun diese Theorie unter Zuhilfenahme des Acetylens und seines höheren Homologen auf die Homologen des Benzols ausgedehnt.

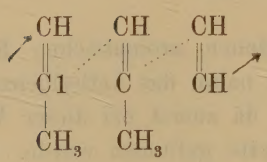
z. B.



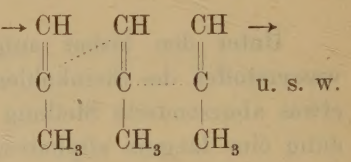
Benzol



Toluol



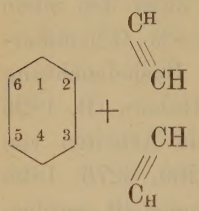
m-Xylol



Pseudocumol.

Allerdings läßt sich der Verfasser zum falschen Schluß verleiten, daß höchstens dreifach substituierte Benzole entstehen können, eine Folgerung, die durch die Entdeckung des Durols durch K. E. Schultze eine Widerlegung fand.

Anschütz (Ber. 1878, 1213) dehnt diese Anschauungen auf die höheren Kohlenwasserstoffe des Steinkohlenteers aus:



Benzol + 2 Acetylen.

Naphtalin + 2 Acetylen = Anthracen + $H_2$.

Dem gegenüber lassen sich folgende Tatsachen anführen: Die Hauptmenge der gasförmigen Produkte bei der Destillation der Steinkohle bilden das Grubengas und der Wasserstoff, die Acetylen- und Aethylenmenge ist dagegen verschwindend klein und diese Gase sind auf die Bildung von Acetylen von gar keinem Einflusse. Lewis (Chemiker-Zeitung 1892, 384); Bunte (Journal für Gasbeleuchtung 1886, 595).

Die Hauptmenge der flüchtigen kondensierbaren Bestandteile des Teers entsteht aber bei einer Temperatur, bei der die Bildung von Acetylen noch sehr klein ist. Ferner wurde von Haber festgestellt, daß die Bindung C—H viel stärker ist, als die Bindung C—C, daß also eine Wasserstoffabspaltung zwecks Polymerisierung von Acetylen viel weniger zu erwarten ist, als eine Spaltung zweier Kohlenstoffbindungen bei Abbau einer primär in der Steinkohle vorhandenen komplizierten Verbindung.

Auf Grund dieser Versuchsergebnisse werden die höheren Kohlenwasserstoffe jetzt als Spaltungsprodukte noch komplizierterer Verbindungen oder als Kondensatioesprodukte aus Spaltstücken dieser komplizierten primären Verbindungen angesehen.

So erklärt z. B. Krämer und Spilker jetzt die Entstehung des Aethylbenzols durch intramolekulare Wasserstoffverschiebung aus Meta-Styrol.

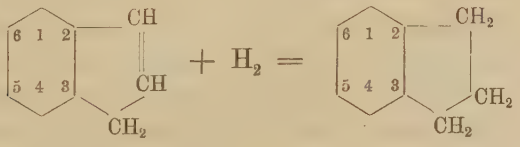
Für die im experimentellen Teil beschriebenen neuen Kohlenwasserstoffe, die Aethyltoluole und das Propylbenzol wäre unter Vorbehalt vielleicht folgende Bildungsweise anzunehmen.

$$\underset{\text{O-methylstyrol}}{CH_3C_6H_4 \cdot CH = CH_2} + H_2 = \underset{\text{Ortho-Aethyltoluol}}{CH_3C_6H_4CH_2 \cdot CH_3}$$

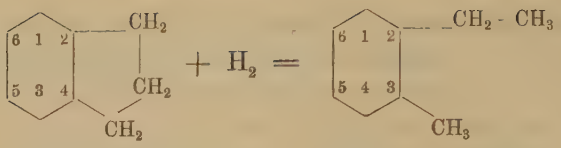
$$\underset{\text{m-methylstyrol}}{CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH_2} + H_2 = \underset{\text{m-Aethyltoluol}}{CH_3 \cdot C_6H_4CH_2CH_3}$$

$$\underset{\text{Isoallylbenzol}}{C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CH_3} + H_2 = \underset{\text{Propylbenzol.}}{C_6H_5 \cdot CH_2CH_2 \cdot CH_3}$$

Gegenstand einer Untersuchung wäre es festzustellen, ob nicht zwischen dem im Steinkohlenteer ebenfalls vorkommenden und isolierten Inden und Hydrinden ein Zusammenhang mit Aethyltoluol und Propylbenzol besteht

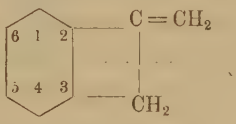



Inden Hydrinden.



Hydrinden Ortho-Aethyltoluol.

Umso erklärlicher wäre obige Formulierung, wenn dem Inden tatsächlich die von Dennstedt und Ahrens (B. 1895 S. 1331) zugeteilte Konstitution zukäme,



da eine Spaltung des Vierringes infolge seiner Labilität sehr wahrscheinlich ist.

Die bei der Destillation des Teers zwischen 130° und 170° übergehende Fraktion wurde im folgenden einer Untersuchung unterzogen, da innerhalb dieses Interwalls bisher noch unbekannte Kohlenwasserstoffe zu erwarten waren.

Bisher isoliert wurden:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Aethylbenzol | $C_6H_5C_2H_5$ | Sdp. | 136° |
| O.-Xylol | $C_6H_4(CH_3)_2$ | „ | 141—42° |
| m.-Xylol | $C_6H_4(CH_3)_2$ | „ | 139° |
| p.-Xylol | $C_6H_4(CH_3)_2$ | „ | 137,5°—138° |
| Mesitylen | $C_6H_3(CH_3)_3$ | „ | 163° |
| Pseudocumol | $C_6H_3(CH_3)_3$ | „ | 167° |
| Hemimellithol | $C_6H_3(CH_3)_3$ | „ | 175°. |

Vom Typus $C_8H_{10}$ ist keine weitere Modifikation zu erwarten, vom Typus $C_9H_{12}$ fehlten bisher die 3 Methyl-Aethylbenzole und die 2 Propylbenzole.

Im Folgenden soll nun eine kurze, aber möglichst vollständige Zusammenstellung aller das Vorkommen, die Auffindung und die synthetische Darstellung der bisher im Steinkohlenteer aufgefundenen und noch möglichen aromatischen Kohlenwasserstoffe vom Typus $C_8H_{10}$ und $C_9H_{12}$ betreffenden Arbeiten erfolgen.

Nicht nur im Steinkohlenteer wurden die arom. K. W. gefunden. Häußler (Ber. 25, 1672) findet im Braunkohlenteer Benzol, Toluol, die Xylole und Mesitylen.

Arbeiten von Lissenko (Ber. 11, 342) behandeln das Entstehen eines an arom. K. W. reichen Teers beim Durchleiten von kaukasischem Petroleum durch mit Kohlen gefüllte glühende Röhren.

Liebermann und Burg (Ber. 11, 723). Salzmann und Wichelhaus (Ber. 11, 802). Letny (Ber. 11, 1210) erhalten arom. K. W. bei der Zersetzung von Braunkohlenteer in der Hitze.

Alterberg (Ber. 11, 1222) erhält bei der Zersetzung des Holzteers Benzol und Toluol. Aus Schmierölen erhalten durch Destillation unter Druck Kraemer und Spilker einen an Toluol, Xylol, Pseudocumol etc. reichen Teer (Ber. 33, 2265—70).

Auch in den verschiedenen Petroleumarten finden sich fast die gleichen arom. K. W.

Warren de la Rue und Müller haben die Anwesenheit des Pseudocumols und seiner Homologen im Erdöl nachgewiesen (J. 1856, 606).

Doroschenko (Ber. 18 R. 662) findet im kaukasischen Erdöl Benzol, Toluol und Xylol.

Markownikow (Ann. 234, 89) isoliert daraus noch Pseudocumol, Mesitylen, Durol, Isodurol und andere Isomere vom Typus $C_{10}H_{14}$ neben verschiedenen anderen Kohlenwasserstoffen.

Pawlewski (Ber. 18, 1915) Pebel und Freund (Ann. 145, 19), Lachowicz (Ann. 220, 197) finden im galizischen Petroleum Benzol, Toluol, Isoxylol und Mesitylen.

Engler (Ber. 18, 2234) trennt die im Erdöl aufgefundenen K. W. Pseudocumol und Mesitylen mittels ihrer Trinitro-Produkte.

Mabery (Americ. Chem. J. 19, 419—82) entdeckt im amerikanischen Petroleum Mesitylen, Pseudocumol, Cymol, Cumol, Durol, Isodurol und andere.

Poni (C. 1902 II., 1370) findet im rumänischen Petroleum Toluol, m-Xylol und Mesitylen.

Das Aethylbenzol wurde zuerst von Fittig durch Übertragung der Würtzschen Reaktion in die aromatische Reihe aus Brombenzol, Bromäthyl und Natrium hergestellt (Ann. 131, 310). Friedel und Kraft stellten das Aethylbenzol nach der nach ihnen benannten Methode aus Benzol, Jodäthyl und Aluminium-Chlorid (A. ch. (6) 1, 457) dar. Später ersetzten sie das Jodäthyl durch Brom und Chloräthyl, ferner durch den Aethylester der Mono-Chlorameisensäure. Weitere Synthesen des Aethylbenzols mit $Al Cl_3$ sind in den Arbeiten von Anschütz (Ann. 235, 331), Balsohn (Ber. 12, 2093), Barone (l'Orosi 25, 148) und Gardeur (Zentr. 1898 I. 438) beschrieben.

Balsohn (Bl. 32, 618) erhält Aethylbenzol durch Erhitzen von Benzol mit Aether und Zinkchlorid auf 180°, Goldschmidt (B. 15, 1067) bei der Einwirkung von Zinkchlorid auf Alkohol und Benzol bei 300° C, während Brochet und Boulanger (C. r. 117, 235) durch Ersatz des Zinkchlorids durch Schwefelsäure schon bei 170° das gleiche Resultat erhalten.

Durch Reduktion von Styrol oder Naphtalin mit Jodwasserstoff (Berthelot, Bl. 2, 9, 284), durch Reduktion von Styrol mit siedendem abs. Alkohol und metall. Natrium (Klages und Veil B. 36, 1632) und frisch bereitetem Kupfer (Sabatier und Senderens (C. r. 135, 87) wurde ebenfalls Aethylbenzol erhalten. Ebenso liefern Acetophenon und Phenylacetylen Aethylbenzol, wobei jedoch Diphenylbutan und Metastyrol als Nebenprodukte auftraten.

Darzens (C. r. 139, 868) reduziert mit frisch bereitetem Nickel bei 190° mit sehr guter Ausbeute, wogegen Klages und Allendorf (B. 31, 1003) mit Natrium und Alkohol nur sehr schlechte Ausbeuten erhalten.

Auch die Grignardsche Synthese lieferte Aethylbenzol. Houben (B. 36, 3083) und Werner und Zilkens (B. 36, 2116) behandeln diese Darstellungsmethode.

Speziell aber die Darstellung von Friedel und Crafts und Grignard-Houben liefern selbst bei peinlichster Einhaltung der Vorschriften nur schlechte Ausbeuten; eine Reihe von Arbeiten enthält daher Vorschläge, wie die Ausbeuten verbessert werden

könnten; diese beziehen sich sowohl auf das Aethylbenzol als auch auf die im Folgenden beschriebenen Körper.

Solche Arbeiten sind:

Behal und Choay Bl. 3, 11, 207.
Sempotowski Ber. 22, 2662.
Söllcher Ber. 15, 1680.
Radziewanowski Ber. 27, 3235.

Besonderes Interesse verdient aber das Vorkommen des Aethylbenzols in technisch verwertbaren Naturprodukten.

Weidel und Ciamician (Ber. 13, 70) finden das Aethylbenzol im Knochenteer, Ciamician findet es ferner noch in den Zersetzungsprodukten des Aldehydharzes (Ber. 13, 1864), Nölting und Palmar (Ber. 24, 1955) entdeckten es im Steinkohlenteeröl, wo es bei der Destillation mit den Xylolen übergeht. Eine Trennung durch fraktionierte Destillation ist infolge der nahen Siedepunkte unmöglich, wohl läßt sich aber durch vorsichtige, oft wiederholte Fraktionierung die Fraktion 130—135 an Aethylbenzol anreichern. Aus dieser Fraktion wurde es nach der von Friedel und Crafts (C. r. 101, 1218) angegebenen Methode von den Xylolen getrennt. Zur quantitativen Trennung des Aethylbenzols von den Xylolen sulfoniert Moschner (Ber. 34, 1261) das Gemenge, wobei sich die p-Aethylbenzolsulfonsäure in den Mutterlaugen der p-Xylolsulfosäure vorfindet (siehe experimenteller Teil).

Krämer und Spilker (Ber. 33, 2257) entdecken das Aethylbenzol im technischen Cumaronharz, das bei der Schwerbenzolwäsche zurückbleibt; bei seiner Destillation erhielten sie Aethylbenzol neben Cumaron. Hydrinden und O-Kresol.

Die nach dem Aethylbenzol siedenden Körper sind die Xylole.

Zuerst wurde es durch die Arbeiten von Fittig (Ann. 153, 265) bewiesen, daß das Steinkohlenteerxylol kein einheitlicher Körper ist. Fittig findet viel m-Xylol neben p-Xylol; die Anwesenheit von O-Xylol weist Jacobsen nach (Ber. 10, 1009; 14, 2628). Über das Vorkommen im Braunkohlenteer, Petroleum etc. finden sich in der Einleitung verschiedene Angaben.

Die Darstellung der drei isomeren Xylole verläuft nach zwei Prinzipien: erstens nach der Friedel-Craftschen Reaktion und zweitens nach der Fittigschen Reaktion.

Friedel und Craft haben ihre diesbezüglichen Arbeiten in einem groß angelegten Bericht in den Annales de Chimie et de Physique 6. serie, 1, 454 veröffentlicht.

Aus Benzol und anderen K. W. einerseits und Halogenalkylen andererseits stellen sie unter Mitwirkung von Aluminiumchlorid oder Aluminiumfeilspähnen eine ganze Reihe von Körpern dar, deren Reindarstellung bisher nur sehr schwer zu erreichen war. Zur Beschleunigung der Reaktion fügen sie noch etwas Jod hinzu. Die Reaktion verläuft aber nicht einheitlich, indem durch das Aluminiumchlorid sowohl ein Aufbau als auch ein Abbau von Verbindungen bewirkt wird, wobei natürlich auch Ortsveränderungen der einzelnen Substituenten auftreten.

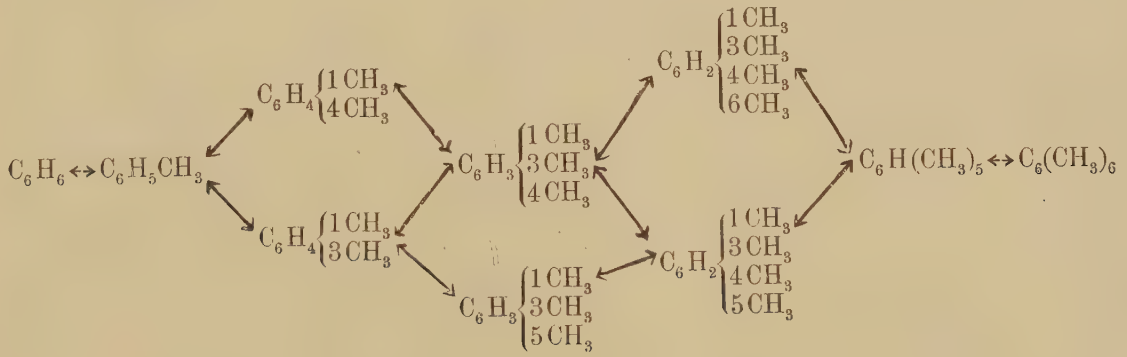
So erhielt z. B. Mundici (C. 1904 II 1214) durch Behandeln von p-Xylol mit $Al_2 Cl_6$ ein Gemenge der isomeren drei Xylole.

Den Zusammenhang zwischen Abbau und Aufbau der einzelnen K. W. zeigt Anschütz und Immendorf (Ber. 18, 657) in nebenstehender Tabelle.

O-Xylol konnte bei den von Anschütz angestellten Versuchen nicht nachgewiesen werden.

Eine Verbesserung der Friedel-Craftsschen Methode empfiehlt Verley (Bull. soc. chim. Paris 17, 9061—1014); er läßt das Alkyl-Halogenid in ein evakuiertes Gefäß eintropfen, in dem sich der überschüssige K. W. und 1 Mol $Al_2 Cl_6$ befinden. Die entstehende Halogenwasserstoffsäure wird beim Evakuieren abgesaugt.

Über den Mechanismus der Friedel-Craftsschen Reaktion veröffentlicht Gustavson (C. r. de l'Ac. d. Sc. 140, 940 (Centr. 1905 I 1379; C. 1905 II 818—819) folgende Versuchsergebnisse: läßt man unter Rühren und starkem Kühlen langsam Isopropylchlorid in berechneter Menge zur Mischung von Benzol


C6H6↔C6H5CH3
C6H4 1CH3 4CH3
C6H4 1CH3 3CH3
C6H3 1CH3 3CH3 4CH3
C6H3 1CH3 3CH3 5CH3
C6H2 1CH3 3CH3 4CH3 6CH3
C6H2 1CH3 3CH3 4CH3 5CH3
C6H(CH3)5↔C6(CH3)6

und $Al_2Cl_6$ zufließen, erhält man eine gelbe kristallisierte Verbindung. Zuerst entsteht das $Al_2Cl_6$-Ferment:

$$Al_2Cl_6 + 2C_6H_6 + 3C_3H_7Cl = Al_2Cl_6 \cdot C_6H_3(C_3H_7)_3C_6H_6 + 3HCl.$$

Jetzt reagiert das Ferment weiter,

$$Al_2Cl_6 \cdot C_6H_3(C_3H_7)_3C_6H_6 + 3C_3H_7Cl = Al_2Cl_6[C_6H_3(C_3H_7)_3]_2\,2HCl + 2HCl.$$

Diese letztere Verbindung wird nun durch Wasser quantitativ in Triisopropylbenzol zerlegt.

Über die Darstellung von Xylolen mittels der Reaktion von Friedel-Crafts enthalten noch die Arbeiten von Jacobsen (Ber. 14, 2624) von Ador und Rilliet (Ber. 11, 1627) Angaben. Während Ador und Rilliet bei der synthetischen Herstellung der Xylole fast gar kein Ortho-Xylol finden, findet Jacobsen sehr viel O-Xylol.

Die zweite Methode zur Herstellung der Xylole und ähnlicher K. W. ist die Fittigsche Synthese.

Fittig und Glinzer (Ann. 136, 303) stellen synthetisch Methyl- und Aethyltoluol aus Bromtoluol, Jodmethyl resp. Jodäthyl und Natrium dar, ohne aber eine Isomerie zu vermuten und zu beobachten.

Fittig und Bieber (Ann. 156, 231) stellen synthetisch aus Xylolhalogenid, Alkylhalogen und Natrium Trimethylbenzole her, oxydieren diese zu Xylylsäuren und destillieren diese Säuren mit Kalk wodurch sie die Xylole regenerieren und ihre Konstitution bestimmen.

Spezielle Darstellungen der einzelnen Xylole nach der Fittigschen Synthese beschreiben Viktor Meyer (Ber. 3, 753), Jannasch und Hübner (Ann. 170, 117), Reymann (Bull. soc. chim. (2) 26, 532) für das O-Xylol und Wroblewski (Ann. 192, 200) für das m-Xylol.

Spezielle Darstellungsmethoden für das Ortho-Xylol beschreibt Piccard (Ber. 12, 580) indem er O-Xylol durch Zersetzung des Cantharidins mit Phosphorpentasulfid erhält.

Fittig und Vellguth (Ann. 148, 1) erhalten m-Xylol durch Destillation der Mesitylensäure mit Kalk.

Eine dritte Methode zur Darstellung der Xylole liefert die Grignardsche Reaktion.

Die K. W. entstehen dabei nach einer Nebenreaktion, die umsomehr zur Hauptreaktion wird, je größer der mit dem Halogen verbundene Komplex ist (Grignard, Ann. chem. ph. serie 7, 24, 453). Nach dieser Methode hat Houben (Ber. 36, 3083—86), Toluol, Aethylbenzol und p-Xylol hergestellt; statt des träge wirkenden Halogenalkyls wendet er Phenylhalogenid, Magnesium und Dimethylsulfat an.

Werner und Zilkens (Ber. 36, 2116) finden, daß sich Alkylmagnesiumverbindungen mit Alkylsulfaten in zwar heftiger aber glatter Reaktion umsetzen. Ausbeute 72%

$$R\,Mg\,X + R'_2SO_4 = R\,R' + R'SO_4\,Mg\,X.$$

Bei der Darstellung des p-Xylols aus p-Bromtoluol, Magnesium und Dimethylsulfat entsteht als Nebenprodukt Ditolyl.

Ferner wurden Synthesen mit Eisenchlorid versucht. Meissel (Ber. 32, 2419). Zu erwähnen wären ferner noch die von Gomberg und Cone zuerst hergestellten Additionsverbindungen der Xylole mit Triphenylmethyl (Ber. 38, 1333).

Die zur Trennung der drei Xylole angewandten Methoden sind im experimentellen Teil genau beschrieben.

Der Vollständigkeit halber sollen noch einige physikalisch-chemische Arbeiten zitiert werden, die sich mit den Xylolen beschäftigen.

Leo Frank Guttmann (J. chem. Soc. London 87, 1037—42) die Bestimmung der Schmelzpunkte bei niedriger Temperatur.

| | | |
|---|---|---|
| O-Xylol | Fp | $= -27{,}1^0$ |
| m-Xylol | „ | $= -54{,}8^0$ |
| Aethyltoluol | „ | $= -92{,}8^0$ |

Schiff (Annalen 22 3, 67) Bestimmung der Capillaritätskonstante.

Schiff (Ann. 220, 91) Bestimmung des spez. Gewichtes.

Brühl (Ann. 235, 1) Über Molekularrefraktion.

Brühl (J. pr. Chemie (2) 50, 140) Über Brechungsindices und andere Konstanten.

Pinette (Ann. 243, 50) Über Zusammenhang zwischen Siedepunkt und spez. Volumen.

Colson (Ann. d. ch. physique, serie 6, 6, 128): Über gewisse Regelmäßigkeiten der isomeren Xylole und ihrer Homologen in bezug auf die Schmelzpunkte.

Landolt und Jahn (Zeitschrift für phys. Chemie 10, 299).

Der nächste Kohlenwasserstoff ist das Cumol; dieser ist zwar bisher noch nicht im Steinkohlenteer gefunden worden, kommt aber sicherlich darin vor. Siedepunkt 153°.

Die ältesten Darstellungsmethoden sind die aus Cuminsäure. Gerhardt und Cahours (Ann. 38, 88) destillieren Cuminsäure mit Kalk und erhalten einen Kohlenwasserstoff, den sie Cumin nennen.

Das gleiche Verfahren schlagen Jacobson (Ber. 12, 429) unter Zusatz von Eisenfeilspähne und R. Meyer (Ann. 220, 27) ein. Nach der Friedel und Craftsschen Synthese arbeiten Gustavson (Ber. 11, 1251) welcher $AlBr_3$ auf eine Mischung von Benzol und Propyl- oder Isopropylbromid einwirken läßt; aus beiden entsteht Cumol.

Durch dieses Ergebnis angeregt, untersuchte Kekulé und Schrötter (Ber. 12, 2280) den Übergang der Propylgruppe in die Isopropylgruppe.

Nach dem gleichen Prinzip stellt Silva (Bull. 43, 317) durch Einwirkung von $AlCl_3$ auf Benzol und Propylchlorid oder Isopropylchlorid, Allylchlorid, 2, 2 Dichlorpropan, das Cumol dar.

Heise (Ann. 270, 159) beobachtet, daß sich aus dem entstandenen Isopropylbenzol mit $AlCl_3$ und Salzsäuregas auch m-Disopropylbenzol bilden kann.

Nach der Fittigschen Synthese stellt zuerst Jacobson (Ber. 8, 1260) das Cumol dar; er wendet hier zum ersten Mal wasserfreien Aether als Lösungsmittel an, indem er das Natrium mit dem Isopropyljodid überschichtet und diesem Gemenge Brombenzol, in wasserfreiem Aether gelöst, zusetzt.

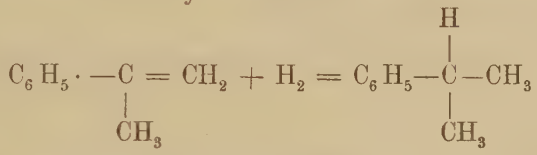
Liebmann (Ber. 13, 46) stellt das Cumol durch die Einwirkung zinkorganischer Verbindungen auf Benzalchlorid her.

Er löst Benzalchlorid in wasserfreiem Aether und setzt Zinkmethyl dazu; das Gemenge wird 12—15 Stunden erwärmt.

Widmann (Ber. 24, 439) untersucht die vor sich gehende Umlagerung von Propylbenzol in Isopropylbenzol und prüft auch die Darstellungsmethoden nach.

Fittig, Schäfer und König (Ann. 249, 324) vergleichen das Cumol mit den n-Propylbenzol auf ihr Verhalten gegen Oxydation und Substitution.

Klages (Ber. 35, 2640 und 3507) stellt Cumol durch Reduktion des Methovinylbenzols dar.



Die Autooxydation des Teercumols am Licht untersuchte Weger (Ber. 36, 309—13); er kommt zum Resultate, daß bei der Selbstoxydation hauptsächlich Carbonsäuren entstehen.

Das Propylbenzol, dessen Auffindung im Steinkohlenteer im experimentellen Teil beschrieben ist, siedet bei 158,5°.

Nach P. Genvresse (Compt. rend. 116, 1065—67) entstehen aus Benzol, Propylbromid und $AlCl_3$ sowohl normales wie auch Iso-Propylbenzol.

Heise (Ber. 24, 768) findet, daß sich nur normales Propylbenzol bildet, wenn die ganze Reaktion bei 0° verläuft. Zum gleichen Resultat kommt Konowalow (Ж. 27, 457); unter 0° entsteht aus n-Propylchlorid Benzol und $AlCl_3$ nur normales Propylbenzol, über 0° entsteht auch Isopropylbenzol.

Wispek und Zuber (Ann. 218, 374) stellen das Propylbenzol durch Einwirkung von $AlCl_3$ auf Allylchlorid und Benzol dar.

Silva (Bull. Soc. Chim. Paris 43, 318) stellt Propylbenzol durch die Einwirkung von $AlCl_3$ auf Propylenbromid und Benzol dar.

Durch Einwirkung von $AlCl_3$ auf normales Propylbenzol entsteht Benzol und m-Dinormalpropylbenzol. Merkwürdig ist

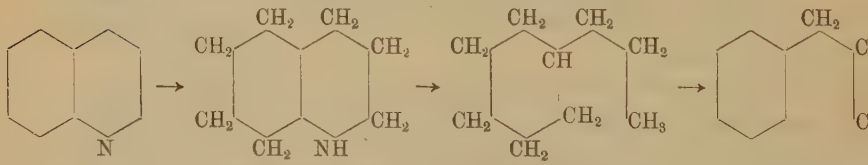
ferner das Versuchsresultat über die Einwirkung von $AlCl_3$ auf O-Xylol und p-Xylol; beide werden in meta-Xylol verwandelt. Heise (Ann. 270, 164), Fittig, Schäfer und König (Ann. 249, 324) stellen n-Propylbenzol aus Brombenzol, Jodpropyl und Natrium dar.

Paternò und Spica (Ber. 10, 294) stellen das n-Propylbenzol aus Zinkäthyl und Benzilchlorid dar.

Nach Schukowski (Ж. 27, 297) bildet sich beim Kochen von Allylbromid, Benzol und Zinkstaub n-Propylbenzol; nebenbei entsteht $\alpha$-$\beta$-Diphenylpropan.

Brochet und Boulanger (Compt. rend. 117, 235) erhitzen zwei Teile Schwefelsäure, ein Teil Propylalkohol und 0,5 Teile Benzol im Rohr auf 170°; es entsteht Propylbenzol und Hexapropylbenzol.

Bamberger und Williamson (Ber. 27, 1477) finden das n-Propylbenzol unter den Reduktionsprodukten des Tetrahydrochinolins mit rotem Phosphor und Jodwasserstoff bei 300°. Es entsteht zuerst Dekahydrochinolin und daraus Propylhexamethylen. Durch die dehydrierende Wirkung des sich bildenden freien Jods entsteht nun Propylbenzol.




Chinolin — Dekahydrochinolin — Propylhexamethylen — Propylbenzol.

Klages (Ber. 36, 622) stellt Propylbenzol in guter Ausbeute dar, indem er nach Grignard Aethylphenylcarbinol darstellt, daraus stellt er Propenylbenzol dar, welches er mit Natrium und Alkohol zu Propylbenzol reduziert.

Bodroux (Compt. rend. de l'Acad. d. sc. 125, 155—157) läßt Trimethylenbromid auf Benzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ einwirken; neben sym. Diphenylpropan entsteht in beträchtlicher Menge Propylbenzol.

Die bisher im Steinkohlenteer noch nicht gefundenen

Aethylmethylbenzole, deren Auffindung im experimentellen Teil beschrieben ist, wurden bisher sehr wenig bearbeitet.

Vom Ortho-Aethyltoluol beschreibt Claus und Mann (Ber. 18, 1121) eine Darstellungsmethode nach der Fittigschen Synthese.

Georges Darzens (C. r. de l'Acad. d. sc. 139, 868—70) stellt aromatische Kohlenwasserstoffe durch Hydrierung aromatischer Ketone durch reduziertes Nickel dar.

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot R + 2\,H_2 = CH_3 \cdot C_6H_4CH_2\,R + H_2O.$$

Das Nickel soll bei möglichst niedriger Temperatur (300°) reduziert werden.

Meta-Aethyltoluol wurde von Ciamician (Ber. 11, 270) erhalten, indem er Abiëtinsäure mit der zehnfachen Menge Zinkstaub verreibt und im Verbrennungsrohre im Wasserstoffstrom reduziert. Durch Reduktion des Aldehydharzes erhält Ciamician (Monatshefte 1, 193) ebenfalls m-Aethyltoluol neben Para-Aethyltoluol.

von Lippmann (Ber. 31, 677) findet im Rübensafte ein Harz, dessen Reduktion mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome m-Aethyltoluol ergab.

Wroblewski (Ann. 192, 198) stellt es aus m-Bromtoluol, Aethylbromid und Natrium her. Die gleiche Darstellungsmethode beschreiben Bartow und Sellards (Journ. americ. chem. Soc. 27, 369).

Para-Aethyltoluol wurde zuerst von Jannasch und Dieckmann (Ber. 7, 1513) nach der Fittigschen Synthese aus p-Bromtoluol, Bromäthyl und Natrium hergestellt. Den gleichen Weg beschreitet Bayrac (Bull. Soc. chim. 13, 889—94), der nach Jannasch und Dieckmann arbeitet.

Anschütz und Romig (Ber. 18, 662) erhalten das Para-Aethyltoluol bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf eine Lösung von Aethylenchlorid in Toluol; daneben entsteht Tetramethylanthracenhydrür und als Hauptprodukt Ditolyläthan.

Defren (Ber. 28, 2649) beschreibt die Darstellung des Para-Aethyltoluols aus p-Bromtoluol, Jodäthyl und Natrium.

Fittig und Glinzer (Ann. 136, 312) stellen auch Aethyltoluol aus Bromtoluol, Jodäthyl und Natrium her; ohne auf eine Isomerie zu achten, müssen die erhaltenen Produkte o- und p-Aethyltoluol gewesen sein; bei der Oxydation des erhaltenen K. W. erhalten Fittig und Glinzer nur Terephtalsäure, was mit den Versuchsergebnissen von Clauss und Pieszczek (Ber. 19, 3083) in Übereinstimmung steht (näheres darüber im experimentellen Teil).

Anschütz (Ann. 235—314) erhält durch die Einwirkung von $AlCl_3$ auf Toluol und Aethylidenchlorid Para-Aethyltoluol ferner p-Ditolyläthan und s-tetra-Methylanthracenhydrür.

Eine etwas komplizierte Darstellung liefert die Arbeit von Klages und Keil (Ber. 36, 1637); p-Acetotoluol, $1\,CH_3 \cdot C_6H_4 - 4\,COCH_3$ liefert beim Behandeln mit Natrium und Alkohol unter Druck 1 Methyl 4 Aethylol 4' Benzol: $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot CH_3$. Daraus wird das Chlorid hergestellt, aus dem Chlorid das Pyridinsalz, welches mit überschüssigem Pyridin 5 Stunden auf 120° erwärmt wird. Es geht dabei in p-Methylvinylbenzol über, welches bei der Reduktion Para-Aethyltoluol liefert.

Ferner erhalten Auwers und Keil (Ber. 36, 1874) Para-Aethyltoluol durch Reduktion der zyklischen Ketone, welche sie aus Chloroform und Phenol darstellen.

Das Mesitylen wurde zuerst von Kaue (Poggendorf Ann. 44, 474) aus Schwefelsäure und Aceton hergestellt. Im Steinkohlenteer haben es Fittig und Wackenroder (Ann. 151, 292) entdeckt. Die synthetische Darstellung geschieht entweder nach der Methode von Friedel und Crafts (Ann. ch. (6) 1, 454) oder durch Behandeln von Aceton mit Schwefelsäure. Ador und Rilliet (B. 12, 329) stellen sowohl Mesitylen wie Pseudocumol aus Benzol, Chlormethyl und $AlCl_3$ dar.

Die Methode Mesitylen aus Aceton und Schwefelsäure herzustellen, liefert im allgemeinen trotz mancher Modifikationen schlechte Ausbeuten. Fittig und Schrohe (Ber. 8, 17) stellen es aus Allylen und Schwefelsäure her. Fittig und Brückner (Ann. 147, 42) aus Aceton und Schwefelsäure, Küster

und Stahlberg (Ann. 278, 210) aus den gleichen Ausgangsmaterialien wie Fittig und Brückner.

Reines Mesitylen erhält Armstrong (Ber. 11, 1697), indem er das ölige Gemisch der Sulfosäuren des Mesitylens und Pseudocumols mit dem gleichen Volumen konz. Salzsäure auf 140—150° in Druckflaschen erhitzt, wobei sich die Mesitylensulfosäure vollständig spaltet, während die Pseudocumolsulfosäure bei dieser Temperatur noch nicht zersetzt wird. Im übrigen ist aber diese Methode durchaus nicht quantitativ. Die Trennung des Mesitylens vom Pseudocumol beschreibt Jakobsen (Ann. 184, 179) nach folgenden Methoden:

1. durch fraktionierte Kristallisation der Sulfamide; das schwerer lösliche Pseudocumolsulfamid kristallisiert zuerst;
2. durch fraktionierte Zersetzung der Sulfosäuren mit konzentrierter Salzsäure. Mesitylensulfosäure spaltet die Sulfogruppe zwischen 160°—165°, Pseudocomulsulfosäure bei 173°—175° ab;
3. Pseudocumolsulfosäure ist fest, während Mesitylensulfosäure flüssig ist.

Fittig und Wackenroder (Ann. 151, 292) trennen die beiden Kohlenwasserstoffe mittels ihrer Trinitrokörper. Ebenso verfährt Engler (Ber. 18, 2234).

Lukas (Ber. 29, 2884) behauptet, daß beim Acetylieren mit Aluminiumchlorid des Mesitylen eine Verschiebung der Metylgruppen erleidet, wobei sich etwas Hemimellithol bildet.

Dagegen fanden Mayer und Molz (Ber. 29, 2831, Ber. 30, 1270), daß weder bei der Kondensation des Acetons mit Schwefelsäure, noch bei der Acetylierung oder Carboxylierung eine Umlagerung der Methylgruppen des Mesitylens stattfindet.

Klages und Allendorf (Ber. 31, 998) erhalten durch Reduktion des Ketons

$$C_6H_4-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_2(CH_3)_3$$

reines Mesitylen und Benzylmesitylen. Zu ähnlichen Resultaten kommen die gleichen Verfasser (Ber. 37, 1715) bei der stufenweisen Reduktion sauerstoffhaltiger Reste, z. B. der Acylmesitylene.

Für die Reindarstellung des Mesitylens ließe sich vielleicht das von Schultz (C. 05 I. 1443) hergestellte Pikrat des Mesitylens verwenden. Neuere Arbeiten, die wieder auf die Kondensation mit Aceton zurückgreifen, sind von Mannich und Hauen (Ber. 41, 564—75); durch 48 stündiges Erhitzen von Aceton mit Essigsäureanhydrid auf 220—240° erhalten sie Mesityloxyd.

Law und Perkin (Proc. chem. Soc. 23, 308) behandeln 150 g metall. Calcium mit 2 l Aceton; nach 3—4 Tagen haben sich 200—300 g Mesityloxyd gebildet.

Das Pseudocumol wurde im Steinkohlenteer zuerst von Beilstein und Kögler (Ann. 137, 317) aufgefunden, nachdem es vorher schon von Cahours (Ann. 76, 286) im Holzgeist entdeckt wurde.

Fittig und Ernst (Ann. 140, 303) stellen es synthetisch aus Bromxylol, Methyljodid und Natrium dar.

Jannasch (Ann. 151, 257) erhielt es nach dem gleichen Prinzipe aus Dibromtoluol mit Methyljodid und Natrium.

Friedel und Crafts (Ann. ch. 66, I. 461) haben das Pseudocumol aus Toluol, Methylchlorid nnd $AlCl_3$ dargestellt. Im übrigen sei auf die beim Mesitylen genannten Arbeiten über Trennung und Reindarstellung verwiesen.

Der letzte der hier in Betracht kommenden K. W. ist das Hemimellithol. Es wurde im Steinkohlenteer von Jacobsen (Ber. 19, 2517) entdeckt, nachdem derselbe es vorher (Ber. 15, 1857) durch Destillation der Isodurylsäure mit Kalk erhalten hat.

Synthetisch haben es Jacobsen und Deicke (Ber. 20, 903) aus —o-Bromxylol mit Methyljodid und Natrium erhalten.

In der folgenden Tabelle seien die wichtigsten physikalischen Konstanten der besprochenen Kohlenwasserstoffe zusammengestellt.

| Name | Schmelzpunkt | Siede-punkt | Dichte bei 0° |
|---|---|---|---|
| Aethylbenzol | —94,2 | 136° | 0,883 |
| o-Xylol | —28° | 142° | 0,8932 |
| m-Xylol | —54° | 139° | 0,8812 |
| p-Xylol | +15° (+13°) | 138° | 0,8801 |
| iso-Propylbenzol | — | 153° | 0,8798 |
| norm. Propylbenzol | — | 158,5° | 0,8810 |
| o-Aethyltoluol | — | 159° | 0,8731 (16°) |
| m-Aethyltoluol | — | 159° | 0,8690 (20°) |
| p-Aethyltoluol | — | 162° | 0,8652 (21°) |
| Mesitylen | —59,6 | 164,5° | 0,8694 98/4° |
| Pseudocumol | — | 169,5° | 0,895 |
| Hemimellithol | — | 175° | — |

# Experimenteller Teil.

Da es sich in vorliegender Arbeit hauptsächlich um die Auffindung der drei Aethyltoluole im Steinkohlenteer handelte, wurden zuerst mit einem Gemenge der drei isomeren Xylole Trennungsversuche angestellt, da die letztgenannten Körper infolge ihrer ähnlichen Konstitution mit den Aethyltoluolen das gleiche Verhalten voraussehen ließen. Wohl dürften sich zwischen Xylolen und den Aethyltoluolen gewisse Unterschiede ergeben, da die Lockerungen im Benzolring beim Xylol qualitativ gleich stark sind, während im Aethyltoluol die größere Aethylgruppe sterisch verhindern wird, so daß sich die neueintretenden Substituenten leichter in die Nähe der Methylgruppe anlagern werden.

Zur Trennung der isomeren drei Xylole sind die von Jacobson [Ber. 10 (1013), 11 (23), 17 (444)] empfohlenen Methoden angewandt worden.

Als Material diente Rohxylol; dieses wurde öfters mit kleinen Mengen konz. Schwefelsäure geschüttelt, um die ungesättigten Verbindungen zu entfernen. Eine Siedepunktsbestimmung vor der Reinigung mit Schwefelsäure ergab folgende Zahlen:

| bis Grad | ccm | Differenz in ccm |
|---|---|---|
| 130° | 7,5 | 22,5 |
| 135° | 31,0 | 27,5 |
| 140° | 59,5 | 22,5 |
| 145° | 82,0 | 5,5 |
| 150° | 88,5 | 4,5 |
| 155° | 93,0 | 2,0 |
| 160° | 95,0 | |

Die Siedepunktbestimmung nach dem Schütteln mit Schwefelsäure ergab folgende Zahlen:

| bis Grad | ccm | Differenz |
|---|---|---|
| 125 | 19,6 | 10,1 |
| 130 | 29,7 | 16,3 |
| 135 | 46,6 | 21,3 |
| 140 | 67,3 | 13,7 |
| 145 | 81,0 | 5,0 |
| 150 | 86,0 | 1,7 |
| 155 | 87,7 | |
| 160 | 90,0 | 2,3 |

Es sind hauptsächlich Anteile der Fraktion 140 – 150° verschwunden. Das so gereinigte Öl wurde mit 2 Vol. konz. Schwefelsäure zuerst in der Kälte und später bei ca. 60° 4 Stunden lang gerührt.

Man erhält einen Teil des Öls unangegriffen zurück, während der größte Teil in der Schwefelsäure gelöst ist. Die Mischung wird auf Eis gegossen (ca. $^1/_5$ Vol. des Ganzen), wobei sich nach 24 stündigem Stehen drei Schichten bilden; die oberste aus dem unangegriffenen Kohlenwasserstoff bestehend, die zweite ist eine Lösung der Sulfosäuren in Schwefelsäure, die unterste ist verdünnte Schwefelsäure.

Nach Trennung der drei Schichten wird die mittlere mit $^1/_5$ ihres Volumens Wasser versetzt; nach 24 Stunden ist sie zu einem Krystallbrei erstarrt, der von der beigemengten flüssigen Sulfosäure abgepreßt wird.

Die feste Sulfosäure wird gelöst, mit $BaCO_3$ neutralisiert, vom $BaSO_4$ abfiltriert, in der Siedehitze die Lösung der Bariumsalze mit $Na_2CO_3$ sehr schwach alkalisch gemacht, vom $BaCO_3$ abfiltriert und die Lösung der Natriumsalze eingedampft und fraktioniert krystallisiert.

Solange die jeweils ausgeschiedene Kristallfraktion beim ersten Umkristallisieren schon gut ausgebildete Kristalle gab, bestehen die zuerst ausgeschiedenen und umkristallisierten Fraktionen aus reinem 1, 2, 4 o-xylolsulfosaurem Natrium. So-

bald wir beim ersten Umkristallisieren keine deutlichen Kristalle mehr erhalten, besteht die ursprüngliche Mutterlauge nur noch aus 1, 3, 4 meta-Xylolsulfosaurem Natrium.

Je 5 g der Natriumsalze wurden mittels Phosphorpertachlorid ins Sulfochlorid und durch Zusammenreiben mit Ammoncarbonat ins Sulfamid verwandelt.

Fp. des O-Xylolsulfamid 144°.
Fp. des m-Xylolsulfamid 137°.

Die flüssige Sulfosäure wurde zum Teil abgestumpft und ins Natriumsalz verwandelt, zum Teil mit überhitztem Wasserdampf der Kohlenwasserstoff aus ihr frei gemacht.

Das Natriumsalz ergab ein Sulfamid vom Fp. 96°: m-Xylolsulfonsäureamid (1, 3, 2).

Der Kohlenwasserstoff wurde destilliert; der größte Teil siedet bei 138,5°—139,5°. Eine Probe wurde mit Permanganat oxydiert und ergab Isophtalsäure. (Fittig, Annalen 145, S. 11.)

Das beim Sulfonieren unangegriffen gebliebene Öl wurde zuerst destilliert. (Sdp. der Hauptmenge 137°—138°; Beginn bei 129° und geht bis 142°, setzt dann aus und beginnt wieder bei 280°—300°.)

Die Fraktion 130°—142° wurde konz. $H_2SO_4 + 20\%\, SO_3$ auf einem lebhaft siedenden Wasserbad sulfoniert. Durch Zusatz von ca. $^1/_5$ Vol. Wasser schied sich nach 24 Stunden eine Kristallmaße ab; diese war p-Xylolsulfosäure. Fp. 86°.

In der Mutterlauge wurden die Sulphosäuren abgestumpft und ins Natriumsalz verwandelt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren der Na-salze erhielt ich zwei Fraktionen, von denen die eine ein Amid Fp. 144° gab, während die andere das Amid der Aethylbenzolsulfosäure ergab. Fp. = 107° (statt 108°—109°).

Mit einer Probe des Xylolgemenges wurde das in der Einleitung beschriebene Verfahren (Friedel und Crafts Compt. rend. 101, 1218) eingeschlagen, um Aethylbenzol neben den Xylolen nachzuweisen. Der Versuch ergab reines Pentabromaethylbenzol. Fp. 140° (statt 141,5°).

## Schema der Trennung der Xylole und des Aethylbenzols.

Rohxylol + 2 Vol. konz. $H_2SO_4$ (4 Stunden bei 60° C. turbiniert)

I. in $H_2SO_4$ gelöste Sulfosäuren, + 1/4 Vol. $H_2O$: 2 Schichten:
obere: Sulfosäuren,
untere: $H_2SO_4$ (verd.).

II. unangegriffenes Oel, mit $H_2SO_4 + 20\%SO_3$ sulfoniert
flüssige Sulfosäure;
dazu 1/5 Vol. $H_2O$

Sulfosäuren + 1/5 Vol. $H_2O$

flüssige Sulfosäure | feste Sulfosäure

[1]) o-Xylolsulfosäure | p-Xylolsulfosäure

[2]) Aethylbenzolsulfosäure

[1]) flüssige Sulfosäure:
1, 3, 2 m-Xylolsulfosäure.

[2]) feste Sulfosäuren:
a) 1, 3, 4 m-Xylolsulfosäure
b) Orthoxylolsulfosäure 1, 2, 4.

Eine Trennung der ortho- und meta-Xylolsulfosäuren mittels ihrer Sulfinsäuren ergab nur schlechte Ausbeuten. (Ber. 9, 1585.)

Ferner ist in der Zeitschrift für analytische Chemie 32, 243 eine Trennung der drei Xylole beschrieben, die auf fraktionierter Zersetzung der Sulfosäuren mit Salzsäure beruht.

Tawildarow und Brückner behandeln das Xylolgemisch mit 40 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) + 60 ccm $H_2O$ 1/2 — 1 Stunde, wobei quantitativ ortho- und para-Xylol oxydiert werden, und meta-Xylol unangegriffen zurückbleibt; die Methode erfuhr verschiedentliche Nachprüfungen; Levinstein (Ber. 17, 444) bestätigt die Methode, während Reuter (Ber. 17, 2028) angibt, daß durch die zur Anwendung gekommene Salpetersäure auch m-Xylol teilweise angegriffen wird. Darüber angestellte Versuche bestätigen die Angaben Reuters.

Nachdem nun die verschiedenen Methoden zur Trennung der Xylole nachgeprüft waren, wurden ca. 20 l Solventnaphta

vom Siedepunkt 145°—170° aus der Teerdestillation Swientochlowitz einer dreimaligen genauen fraktionierten Destillation mittels einer Hempelschen Kolonne unterworfen. Das Destillat (jede Sekunde ein Tropfen) wurde von fünf zu fünf Grad aufgefangen und endlich eine Fraktion von 350 ccm erhalten, die zwischen 155° und 162° überging. (Spez. Gew. 0,879.)

Das so erhaltene Öl wurde zu folgenden Versuchen verwandt.

### Versuch I.

**50 g $H_2SO_4$ von 80% Gehalt (2 Mol.) + 60 g Öl (66 ccm).**

Das Gemisch wurde in der Kälte 5½ Stunden in der Schüttelmaschine geschüttelt. Hiebei verschwanden 2 ccm Öl. Die dabei entstandene Sulfosäure konnte wegen der geringen Menge nicht identifiziert werden. Das Natriumsalz kristallisierte in langen Tafeln, die im Exsikator verwitterten. Fraktion I.

Der Rest des Öls wurde mit frischer Schwefelsäure (80%) zuerst in der Kälte, dann bei langsam bis 85° C. ansteigender Temperatur turbiniert, bei 45° scheidet sich ein rotbraunes Harz aus, dem jedoch noch eine Sulfosäure beigemengt ist. Dieses Harz, Fraktion II, wurde entfernt, es ist zum größten Teil in Natronlauge löslich; da sich auch in der Lösung die Natriumsalze der beigemengten Sulfosäuren befanden, wurde das Ganze zur Trockne verdampft, mit Phosphorpentachlorid das Sulfochlorid und aus diesem mit Ammoncarbonat das Sulfamid hergestellt; nach viermaligem Umkristallisieren hatte es den Schmelzpunkt 140,5°; es besteht aus feinen, weißen Nadeln, die sich in Alkohol leicht, in heißem Wasser sehr schwer lösen.

Mesitylensulfamid schmilzt bei 141° und hat die gleichen Eigenschaften, so daß auf eine Identität der beiden Körper geschlossen werden darf. Zur Verbrennung und zu weiteren Versuchen reicht die erhaltene Menge (0,09 g) nicht mehr aus.

Bis zur Temperatur von 85° waren weitere 20 ccm Öl als Sulfosäuren von der Schwefelsäure aufgenommen worden. Fraktion III.

Der Rest des Öls wurde mit 2 Mol. konz. Schwefelsäure auf einem lebhaft siedenden Wasserbade turbiniert. Fraktion IV.

Bis auf einen kleinen Ölrückstand (Fraktion V) war alles sulfoniert worden.

Die Fraktion IV und V wurde mit je einem Fünftel ihres Volumens Wasser versetzt, ob vielleicht analog den Xylolen eine Abscheidung von fester Sulfosäure eintreten würde; das Resultat war negativ.

### Verarbeitung der Fraktion III.

Die Sulfosäuren wurden mit Wasser stark verdünnt, in der Siedehitze mit Bariumcarbonat in die Bariumsalze verwandelt, die Lösung der Baryumsalze wurde vom ausgefallenen Schwerspat abfiltriert, mit Natriumcarbonat in möglichst geringem Überschuß versetzt, vom ausgefallenen Bariumcarbonat abfiltriert und die so erhaltene Lösung der Natriumsalze einer wiederholten fraktionierten Kristallisation unterworfen.

Die Natriumsalze gaben 2 Fraktionen wohldefinierter Salze; diese wurden jede für sich ins Sulfochlorid und hierauf ins Sulfamid verwandelt. Die erhaltenen Sulfamide wurden solange umkristallisiert, bis der Schmelzpunkt bei zwei aufeinander folgenden Kristallisationen gleich blieb. Es wurden zwei Sulfamide erhalten.

Der Schmelzpunkt des einen war 141°, der des andern 159°. Das erste ist das Sulfamid des Mesitylens, das zweite das Sulfamid eines neuen Kohlenwasserstoffs.

Die Verbrennung des zweiten Körpers ergab folgendes Resultat:

| | | |
|---|---|---|
| Angewandte Substanzmenge | 0,2108 g | |
| Gewogene Kohlensäure ($CO_2$) | 0,4161 g | |
| Gewogenes Wasser ($H_2O$) | 0,1293 g | |
| Berechnet für $C_9H_{11}SO_2NH_2$: | | Gefunden: |
| | 54,2% C | 53,9% C |
| | 6,5% H | 6,7% H |

Weitere Versuche zur genauen Identifizierung wurden wegen der geringen Quantität des erhaltenen Körpers für später aufgeschoben, da die nächsten Versuche mit größeren Mengen vorgenommen werden sollten.

### Verarbeitung der Fraktion IV.

Die Sulfosäure wurde, wie bei Fraktion III beschrieben, ins Natriumsalz verwandelt. Dieses ergab ein öliges Sulfamid, welches aus keinem Lösungsmittel in festem Zustande gewonnen werden konnte. Diese Eigenschaft stimmt mit den Angaben von Claus und Pieszcek (Ber. 19, 3090) vollkommen überein.

Die ganze Menge des Sulfamids wurde nun mit Chamäleonlösung einer Oxydation unterworfen. Es wurde die theoretisch-notwendige Menge Permanganat in 1 l Wasser gelöst, und diese durch einen Tropftrichter zur lebhaft siedenden Emulsion des öligen Sulfamid in Wasser zugesetzt. Nach 10 stündigem Kochen wurde der Rest des Permanganats mit Alkohol zerstört, die vom Braunstein abfiltrierte Lösung wurde angesäuert und eingedampft. Es schied sich eine unverhältnißmäßig kleine Menge eines Körpers ab, der unter Zersetzung bei 278° schmilzt und bei 200° Wasser verliert; eine Schwefelbestimmung ergab folgendes Resultat:

Abgewogene Substanz = 0,0928 g
Gewogenes Salz $BaSO_4$ = 0,0883 g.

| Berechnet für $C_6H_3\begin{matrix}(CooH)_2\\HSO_3\end{matrix}$: | Gefunden: |
|---|---|
| 13,00% S | 13,09% S. |

Die Analyse stimmt mit dem für Sulfophtalsäure berechneten Werte überein, nicht aber der Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften, die auf eine teilweise mit Sulfo-o-phtalsäure verunreinigte Sulfoterephtalsäure hinweisen. Und dies stimmt auch mit den von Claus und Pieszcek (Ber. 19, 3083) veröffentlichten Ergebnissen überein. Es verhalten sich nämlich die zweifach in Ortho-Stellung alkylierten Derivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe bei der Oxydation mit Permanganat ganz verschieden, ob nämlich die beiden Substituenten gleichartig oder ungleichartig sind. Die Oxydation von o-Xylol liefert immer o-Toluolsäure resp. o-Phtalsäure. Hingegen kamen obengenannte Autoren bei der Oxydation des o-Aethyltoluols zu folgendem Resultat: Das Oxydationsprodukt

ist abhängig von der Temperatur und der Konzentration der Permanganatlösung.

Bei 15° C. und 5% $KMnO_4$ entsteht Terephtalsäure infolge sekundärer Reaktionen,

bei 60° C. und 10% $KMnO_4$: o-Phtalsäure neben etwas Terephtalsäure,

bei 100° C. und 10% $KMnO_4$: kleine Mengen von beiden Isomeren,

bei 100° C. und 10% $KMnO_4$ + KOH tritt vollständige Verbrennung ein.

Weitere Identifizierungsversuche des erhaltenen öligen Sulfamids folgen unten.

Schema: Versuch I.

Fraktion I: eine geringe Menge einer Sulfosäure.

Fraktion II: Harz + Mesitylensulfosäure.

Fraktion III: Mesitylensulfamid Fp. 141° + Sulfamid (Fp. 159) eines noch unbekannten Kohlenwasserstoffs.

Fraktion IV: öliges Sulfamid (Ortho-Aethyltoluol).

Fraktion V: (unangegriffenes Öl; es wurde zu den entsprechenden Fraktionen der folgenden Versuche geschlagen).

Versuch II.

**120 g Öl (132 ccm) spez. Gew. 0,879 + 2 Mol. $H_2SO_4$ (80%)**
(108 ccm konz. $H_2SO_4$ + 26 ccm $H_2O$).

Die Versuchsbedingungen gegen den ersten Versuch wurden dahin geändert, daß sofort mit 80% Schwefelsäure in der Wärme sulfoniert wurde. Das Gemisch wurde zuerst 5 Stunden auf lebhaft siedendem Wasserbade turbiniert; bei 45° scheidet sich wieder ein Harz aus (Fraktion I): während des 5stündigen Rührens nimmt die Schwefelsäure 70,5 ccm des Öls als Sulfosäure auf. (Fraktion II.)

Die restlichen 58 ccm Öl (statt theoretisch 61,5 ccm) wurden mit 2 Mol. konz. $H_2SO_4$ wieder 5 Stunden an der Turbine ge-

rührt, es bleiben ca. 8 ccm Öl unangegriffen (Fraktion IV), während der Rest sulfoniert wurde. (Fraktion III.)

Fraktion I. Die Untersuchung des Harzes lieferte das gleiche Resultat wie bei Versuch I.

Fraktion II. Die Sulfosäuren wurden in ihre Bariumsalze umgewandelt und im Gegensatz zu Versuch I schon diese fraktioniert kristallisiert.

Anfangs schieden sich aus der warmen Lösung Krusten und Häute ab, die Lösung wurde soweit eingedampft, bis die Krustenbildung aufgehört hatte. (Salz A.)

Die noch in Lösung befindlichen Salze wurden in Natriumsalze (Salz B) verwandelt und ergeben zwei Kristallfraktionen der aus den Natriumsalzen hergestellten Sulfamide; wie beim ersten Versuch hatte das eine den Schmelzpunkt 141° (Mesithylensulfamid), das andere den Schmelzpunkt 159°—159,5°.

Die Salze A wurden mehrfach umkristallisiert, bis eine Salzfraktion ein gut kristallisierendes Sulfamid vom Schmelzpunkt 181° lieferte; es ist dies das Sulfamid des Pseudocumols. Ferner wurden noch weitere Sulfamide erhalten, die aber diesmal nicht getrennt werden konnten, da die immer durch Spuren des öligen Amid des Ortho-Aethyltoluols verunreinigt waren.

Vom Amid des Pseudocumols wurde eine Stickstoffbestimmung gemacht.

Angewandte Substanz: 0,1412 g.
Abgelesen N: 9,3 ccm bei 713,3 mm Druck und 19° C.

| Berechnet für $C_9H_{11}SO_2NH_2$: | Gefunden: |
|---|---|
| 7,03% N | 7,06% N. |

Das beim Neutralisieren der Sulfosäure Fraktion II erhaltene Bariumsulfat wurde ausgekocht, das erhaltene Bariumsalz ins Sulfochlorid, und dieses ins Sulfamid verwandelt. Das Sulfamid hatte einen auffallend tiefen Schmelzpunkt Fp. 70°.

Aus einer Probe von synthetisch hergestellten p-Aethyltoluol wurde ebenfalls das Sulfamid hergestellt, welches den gleichen Schmelzpunkt 70° hat wie das oben genannte.

Fraktion III. Die Sulfosäuren wurden in Bariumsalze verwandelt und diese durch öfteres fraktioniertes Kristallisieren in drei Fraktionen geteilt.

Die erste schied sich immer in Krusten aus und konnte nicht in Kristallen erhalten werden; sie wurde daher ins Natriumsalz verwandelt und ergab in dieser Form schöne weiße Blätter. Das Sulfamid ist aber ölig; nach mehrmonatlichem Stehen erstarrte es zu einem weichen Kristallbrei; einzelne Kristalle konnten isoliert werden; diese wurden am Tonteller getrocknet und ergaben den Schmelzpunkt 135°. Der Rest des Kristallbreis wurde mit konz. Salzsäure im Bombenrohr auf 180° erhitzt und ergab in guter Ausbeute ein Öl, das mit Salpetersäure (1 Teil Säure (spez. Gew. 1,4) und 2 Teile Wasser) glatt zu Orthotoluolsäure Fp. 102° oxydiert wurde, ein Beweis, daß das ölige Sulfamid das des Ortho-Aethyltoluols ist.

Die aus den restlichen Salzgemischen der Fraktion III erhaltenen Sulfamide ergaben die Anwesenheit von Pseudocumol.

Das bei der Neutralisation der Sulfosäure erhaltene Bariumsulfat wurde ebenfalls ausgekocht und ergab ein gut kristallisierendes Natriumsalz, welches ein Sulfamid lieferte, das denselben Schmelzpunkt hat, wie das Sulfamid des p-Aethyltoluols. Doch war die aus Fraktion III erhaltene Menge erheblich größer als die aus Fraktion II erhaltene.

Eine Probe des Körpers wurde verbrannt:

| | |
|---|---|
| Angewandte Substanzmenge | 0,1084 g |
| Gewogen $CO_2$ | 0,2148 g |
| „ $H_2O$ | 0,0654 g |

| Berechnet für $C_9H_{11}SO_2NH_2$: | Gefunden: |
|---|---|
| 54,2% C | 54,02% C |
| 6,5% H | 6,75% H. |

Die Analyse stimmt für p-Aethyltoluolsulfamid.

### Verarbeitung der Fraktion IV.

Das Öl wurde zuerst mit Wasser gewaschen, hierauf im Wasserdampfstrome überdestilliert, mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Der Äther wurde hierauf abdestilliert und das Öl einer sorgsamen Destillation unterworfen. Die Hauptmenge geht bei 161—63° über, eine kleine Fraktion um 170° herum und dann setzt die Destillation aus, um erst wieder bei 280° zu beginnen.

Letztere Fraktion wurde nicht weiter untersucht, dürfte aber aus Kondensationsprodukten wie Dixylyl bestehen. Die ersten beiden Fraktionen wurden mit konc. Schwefelsäure und 10% $SO_3$ unter öfterem Umschütteln mehrere Stunden am siedenden Wasserbad erwärmt, bis sich fast alles Öl gelöst hatte. Die erhaltene Sulfosäure wurde ins Natriumsalz verwandelt, welches in großen wohlausgebildeten Tafeln kristallisiert, und diese wurden ins Sulfamid verwandelt, welches den Schmelzpunkt des reinen p-Aethyltoluolsulfamids zeigte.

Eine Probe wurde mit Chromsäure oxydiert.

### Oxydierung des p-Aethyltoluolsulfamids mit Chromsäure und Eisessig.

3 g Sulfamid wurden mit 7,5 g Chromsäure und 20 g Eisessig am Rückflußkühler gekocht; auf 1 Mol. Sulfamid wurden 4 Mol. $CrO_3$ berechnet und mit einem Mol. Überschuß 5 Mol. angewandt. Die anfangs rote Lösung wird bald dunkelgrün; sobald dies eingetreten ist, wurde die Hauptmenge des Eisessigs abdestilliert und der Rest mit Wasser verdünnt. Es scheidet sich alsbald ein Körper aus, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 267° hatte; es ist dies der Schmelzpunkt der Sulfamidparatoluolsäure. Eine Schwefelbestimmung ergab folgendes Resultat:

Abgewogene Substanzmenge 0,1358 g
Abgewogenes Bariumsulfat 0,1481 g

| Berechnet für $C_6H_3\begin{cases}1\,CH_3\\2\,SO_2NH_2\\4\,COOH\end{cases}$: | Gefunden: |
|---|---|
| 14,88% S | 15,01% S. |

### Schema für Versuch II.

132 ccm Öl (spez. Gew. 6,879) + 2 Mol. $H_2SO_4$ (80%).

Fraktion I: ein Harz, vermengt mit Mesitylensulfosäure.

Fraktion II: Sulfosäuren des Pseudocumols und Mesitylens, ferner eines noch unbekannten Kohlenwasserstoffs (Sulfamid Fp. 159°) und wenig Sulfosäure des p-Aethyltoluols.

Fraktion III: Sulfosäuren des Ortho-Aethyltoluols, Pseudocumols und wenig p-Aethyltoluol.

Fraktion IV: Öl: p-Aethyltoluol und Kondensationsprodukte.

### Versuch III.

**152 ccm Öl (spez. Gew. 0,879) + 2 Mol. konz. $H_2SO_4$ (125 ccm konz. $H_2SO_4$).**

Die Versuchsbedingungen wurden bei diesem Versuche dahin abgeändert, daß sofort mit konz. Schwefelsäure sulfoniert wurde, dagegen wurde aber erst 6 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt, hierauf wurden die entstandenen Sulfosäuren vom unangegriffenen Ölrest getrennt, und dieser wieder mit 2 Mol. konz. Schwefelsäure auf lebhaft siedendem Wasserbade turbiniert.

Leider konnten die aus den Sulfosäuren hergestellten Natriumsalze nicht verarbeitet werden, da alle durch einen Unfall vernichtet wurden.

Da das anfangs hergestellte Ölgemisch verbraucht war, mußte nun frisches Versuchsmaterial hergestellt werden. Dazu dienten 60 l Solventnaphta aus der Teerdestillation in Pasing.

Eine Siedepunktbestimmung ergab folgendes Resultat:

Laut Angabe der Fabrik sollte das Öl bei 145° – 180° sieden.

2500 ccm wurden aus einem Kupfererlenmayer mit aufgesetzter Hempelscher Kolonne abdestilliert.

Es gingen über:

| bis Grad | ccm |
|---|---|
| 135 | 115 |
| 140 | 255 |
| 145 | 490 |

| bis Grad | ccm |
|---|---|
| 150 | 175 |
| 155 | 95 |
| 160 | 135 |
| 165 | 235 |
| 170 | 415 |
| 175 | 200 |
| 185 | 90 |

Rest 295 (durch Differenzrechnung)

Der Rest erstarrte zu einer kristallinischen Masse, die zum weitaus größten Teile aus Naphtalin bestand.

Von dem so beschaffenen Öl wurden 60 l in drei eisernen Kesseln mit aufgesetzter Hempelscher Kolonne einer dreimaligen fraktionierten Destillation unterworfen, bei der ca. 60 Tropfen pro Minute aus jedem Kessel übergingen. Die sechzig Liter wurden derart auf ca. 1,2 l eingeengt, die in 2 Teilen zwischen 155—162° übergingen. Die so erhaltene Fraktion wurde noch zweimal fraktioniert, wobei sie in 5 Teile zerlegt wurde.

1. Vorlauf bis 153°
2. Fraktion bis 157°
3. Fraktion bis 160°
4. Fraktion bis 162°
5. Nachlauf —

### Versuch IV.

**304 ccm Öl der Fraktion 157°—160° (spez. Gew. 0,851) + 2 Mol. konz. Schwefelsäure (230 ccm).**

Das Gemisch wurde 6 Stunden zwischen 15° und 20° gerührt; bemerkt muß werden, daß bei diesen Versuchen eine Harzbildung nicht auftrat. Die entstandene Sulfosäure ist Fraktion I.

Es blieben 154 ccm Öl unangegriffen. Diese wurden wieder 6 Stunden bei ca. 30° mit 2 Mol. konz. Schwefelsäure gerührt. (Fraktion II.)

Es blieben jetzt 98 ccm Öl unangegriffen. Diese wurden viermal fraktioniert, wobei 50 ccm zwischen 151°—165° übergingen. Der Rest siedete bei 280°—300°, besteht also aus Kondensationsprodukten.

Die zwischen 151°—165° übergehenden Anteile wurden mit 2 Mol. konz. Schwefelsäure wieder 6 Stunden bei 90° gerührt; die entstandene Sulfosäure bildet Fraktion III.

Der Rest des Öls (30 ccm) wurde aufbewahrt und erst später verarbeitet.

Fraktion I wurde über die Baryumsalze in die Natriumsalze verwandelt und diese fraktioniert kristalliert.

Aus den Natriumsalzen wurden die Sulfochloride und aus diesen die Sulfamide hergestellt. Über die zweckmäßigste Darstellungsart letzterer Körper wurde folgendes festgestellt. Das Natriumsalz wird mit 1½ Gewichtsteilen Phosphorpentachlorid in einem Erlenmeyer zusammengerührt und auf einem Wasserbad erwärmt; zu hohes Erwärmen ist unstatthaft, da dadurch gechlorte ölige Körper erhalten werden. Die ätherische Lösung des Sulfochlorid soll mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet werden. Bei der Herstellung des Sulfamids wird das Sulfochlorid in einer Porzellanschale mit möglichst fein gepulvertem Ammoncarbonat zusammengerieben und über einer kleinen Flamme erwärmt. Zu starkes Erwärmen bewirkt teilweise Zersetzung des gebildeten Sulfamids. Das Gemisch muß vorher ganz erkaltet sein, bevor es in kaltes Wasser gegossen wird, da beobachtet wurde, daß Sulfamide, die mit kaltem Wasser in festem Zustande sich abscheiden, sich in warmen Zustande immer ölig abscheiden.

Aus Fraktion I wurden nach sorgfältigstem fraktierten Kristallisieren folgende Sulfamide abgeschieden:

Die Hauptmenge hat den Schmelzpunkt 141°. Ferner wurden zwei Kristallfraktionen erhalten, die konstant zwischen 113° und 116° schmelzen.

Das bei 141° schmelzende Sulfamid ist Mesitylensulfamid; es wurde im Bombenrohr mit konz. Salzsäure behandelt und ergab einen Kohlenwasserstoff der mit verdünnter Salpetersäure

(1 Teil Säure spez. Gew. 1,4 + 2 Teile Wasser) oxydiert wurde. Das Resultat war eine Säure vom Schmelzpunkt 166°. Es ist dies die Mesitylensäure.

Die beiden letzten Fraktionen wiesen mit ihrem niedrigen Schmelzpunkt auf zwei Kohlenwasserstoffe hin, deren Auffindung ursprünglich gar nicht ins Auge gefaßt wurde, nämlich auf das Propylbenzol und das Isopropylbenzol. Doch waren die Mengen der erhaltenen Sulfamide derart kleine, daß eine Identifizierung nicht zu erreichen war; weiter unten sind Versuche beschrieben, die zur Identifizierung oben erwähnter Kohlenwasserstoffe unternommen wurden.

Fraktion II. Die Sulfosäuren wurden in Amide verwandelt und folgende Fraktionen isoliert.

Zuerst ein Sulfamid, das bei 141° schmilzt. es ist identisch mit dem oben erwähnten Sulfamid des Mesitylens.

Ferner eine Kristallfraktion vom Schmelzpunkt 117—119° und am Schlusse eine allerdings nicht ganz reine, kleine Fraktion vom Schmelzpunkte 80°. Letztere dürfte das Sulfamid des p-Aethyltoluols enthalten.

Die Kristallfraktion 117—119° wurde mit Chromsäure oxydiert und ergab eine kleine Menge eines Körpers vom Schmelzpunkte 278°.

Dies würde mit der para-Sulfamidbenzoesäure Fp. 280° übereinstimmen. Zu einer Verbrennung war die kleine Menge leider nicht ausreichend.

Fraktion III. Die in der Wärme sulfonierte Fraktion III ergab das flüssige Sulfamid des o-Aethyltoluols.

Eine Probe wurde mit Permanganat bei Siedehitze oxydiert; es trat eine vollständige Verbrennung ein. Eine andere Probe wurde im Bombenrohre mit konz. Salzsäure erhitzt und ergab einen Kohlenwasserstoff, der mit verdünnter Salpetersäure glatt zu ortho-Toluolsäure Fp. 102° oxydiert wurde.

Das nicht angegriffene Öl (Fraktion IV) wurde später verarbeitet; nur eine kleine Probe wurde mit Kaliumpermanganat

einerseits und Chromsäure in Eisessiglösung andererseits oxydiert und ergab Terepthalsäure und para-Toluolsäure Fp. 180°.

Letztere wurde verbrannt und ergab folgendes Resultat:

| | |
|---|---|
| Angewandte Substanz | 0,1837 g |
| Abgewogene Kohlensäure | 0,4767 g |
| Gewogenes Wasser | 0,0974 g |

| Berechnet für $C_8H_8O_2$: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 70,59% | 70,78% C |
| H = 5,88% | 5,93% H. |

## Versuch V.

Es wurden 200 ccm Öl vom Siedepunkt 160°—62° mit 2 Mol. konz. $H_2SO_4$ (151,3 ccm) 6 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur turbiniert. Es verschwanden 122 ccm Öl (Fraktion I). Der Rest des Öls wurde mit 2 Mol. konz. Schwefelsäure in der Wärme bei 95° wieder turbiniert (Fraktion II). Das unangegriffene Öl, 27 ccm wurde mit konz. Schwefelsäure und 10% $SO_3$ in der Wärme gerührt (Fraktion III).

Es verbleibt ein Öl, 16 ccm, das weder von Schwefelsäure noch Salpetersäure angegriffen wird und welches wahrscheinlich das von Jacobson beschriebene Dekan enthält.

Fraktion I ergab nach wiederholtem Fraktionieren folgende Sulfamide:

1. Pseudocumolsulfamid 184°.
2. Ein Sulfamid vom Schmelzpunkt 169°.
3. Eine Mischfraktion, die nicht geteilt werden konnte.
4. Ein Sulfamid, das sich in haarförmigen Nadeln ausscheidet und den Schmelzpunkt 128° hat.
5. Ein teils ölig, teils amorph ausfallendes Gemenge von Sulfamiden, die nicht weiter untersucht werden konnten.

Vom Sulfamide vom Schmelzpunkt 169° wurde eine Stickstoffbestimmung gemacht.

Angewandte Substanz 0,1318 g
Abgelesen 8,5 ccm N bei 721 mm Druck und 17,3° C.

| Berechnet für $C_9H_{11}SO_2NH_2$: | Gefunden: |
|---|---|
| 7,03% N | 7,12% N. |

Es ist dies also das Sulfamid eines Kohlenwasserstoffs von der Molekularformel $C_9H_{12}$.

Der Schmelzpunkt stimmt aber auf keines der bisher gefundenen Sulfamide — es muß das Sulfamid einer isomeren Sulfosäure vorliegen, die sich bei jeder Sulfonierung zum geringen Teile bilden.

Das sich in haarförmigen Nadeln ausscheidende Sulfamid, Fp. 128°, wurde als das Sulfamid des meta-Aethyltoluols identifiziert; es ist bisher noch nicht dargestellt worden.

Eine Oxydation des mit konz. Salzsäure abgespaltenen Kohlenwasserstoffs mit verdünnter Salpetersäure lieferte m-Toluylsäure.

Eine Probe des Kohlenwasserstoffs wurde mit Permanganat oxydiert und gab Isopthalsäure. Eine Schwefelbestimmung des Sulfamids ergab folgendes Resultat:

| | |
|---|---|
| Angewandte Substanz | 0,3012 g |
| $BaSO_4$ erhalten | 0,3625 g |

| Berechnet für $C_9H_{11}SO_2NH_2$: | Gefunden: |
|---|---|
| 16,1% S | 16,5% S. |

Fraktion II. Die erhaltenen Sulfosäuren wurden in Sulfamide verwandelt, welche nach wiederholtem Fraktionieren folgende Fraktionen ergaben.

Die Hauptmenge bestand aus einem Öl; aus diesem konnten durch starkes Abkühlen kleine Mengen eines Sulfamids abgepreßt werden, welches bei mehrmaligem Umkristallisieren den gleichen Schmelzpunkt hatte, wie das Sulfamid des p-Aethyltoluols, nämlich 70°.

Eine Verbrennung ergab auch das gleiche Resultat.

| | |
|---|---|
| Angewandte Substanz | 0,1158 g |
| Abgelesen 7,2 ccm N bei 717 mm Druck und 17° C. | |

| Berechnet für $C_9H_{13}SO_2N$: | Gefunden: |
|---|---|
| 7,03% N | 6,9% N. |

Das Öl ist das Sulfamid des Orthoaethyltoluols.

Fraktion III. Die Sulfosäure wurde ins Sulfamid verwandelt und dieses mit Permanganat und Ätzkali oxydiert und ergab als Oxydationsprodukt Anhydro-Sulfamineterepthalsaures Kali; die Sulfamineterepthalsäure geht nämlich sofort in ihre Anhydroverbindung über. Fp. 297°, verliert aber bei ca. 240° Wasser und bräunt sich dabei.

Das erhaltene Produkt war aber nicht ganz rein, da der Schmelzpunkt tiefer gefunden wurde (260° statt 297°).

Es wurde daher eine Probe des Sulfamids wie bei Versuch II mit Chromsäure und Eisessig oxydiert und ergab ein Produkt, aus welchem nach mehrmaligem Umkrystallisieren 2-Sulfamid p-Toluylsäure erhalten wurde. Fp. 267°.

Es liegt nun die Möglichkeit vor, daß die Oxydation mit Permanganat gar nicht bis zur Terepthalsäure gegangen ist, sondern daß nur das erste Oxydationsprodukt, die p-Toluylsäure entstanden ist. Dadurch ist das Sulfamid der dritten Fraktion als Sulfamid des para-Aethyltoluols indentifiziert.

Das bei der Neutralisation der Sulfosäuren erhaltene Baryumsulfat wurde mit Wasser ausgekocht, die erhaltenen Baryumsalze in Natriumsalze verwandelt und daraus die Sulfamide hergestellt.

Es konnten folgende Fraktionen isoliert werden:

1. Pseudocumolsulfamid Fp. 181°.
2. Ein Amid vom Schmelzpunkt 169°.
3. Ein Amid des Propylbenzols Fp. 114°.
4. Ein Amid vom Schmelzpunkt 128°.

Letzteres ist das Amid des meta-Aethyltoluols.

Das öftere Auftreten des Amides vom Schmelzpunkt 114° oder 113°—115°, manchmal sogar bis 119°, ließ auf die Anwesenheit der Propylbenzole schließen.

## VI. Versuch.

200 ccm Öl vom Siedepunkt 160°—162° wurden mit 2 Mol. konz. Schwefelsäure 6 Stunden turbiniert; das Gemenge der Sulfosäuren wurde vom unangegriffenen Öl getrennt und dieses

(75 ccm) wieder mit 2 Mol. konz. Schwefelsäure bei 50° C. 6 Stunden gerührt.

Zur Trennung des sulfurierten Anteils vom nichtsulfurierten wurde das Ganze mit Wasser stark verdünnt und mit Wasserdampf destilliert.

Es waren 25 ccm unangegriffenes Öl mit Wasserdampf flüchtig, wovon 20 ccm zwischen 160°—161° C. übergingen. Diese waren reines p-Aethyltoluol. Die beim Behandeln mit Schwefelsäure entstandenen Polymerisationsprodukte sind mit Wasserdampf nicht flüchtig und lassen sich der wässerigen Lösung der Sulfosäuren mit Äther entziehen. Dieser Weg ist am zweckmäßigsten um das p-Aethyltoluol und die Polymerisationsprodukte von den Sulfosäuren zu trennen.

### Auffindung des Propylbenzols.

Normales Propylbenzol bildet zwei Sulfosäuren.
Fittig, Schäfer und König (Ann. 249, 330).
R. Meyer und Baur (Ann. 219, 296).
Paternò und Spica (Jahrbuch 1877, 374).
Claus und Wetzel (J. pr. ch. (2) 41 152).
Gerald I. Moody Proceedings of chem. Soc. 15, 16—17.

Die beiden Sulfosäuren unterscheiden sich durch die Stellung der Sulfogruppe. Die $\alpha$-Säure hat die Sulfogruppe in ortho-Stellung während die $\beta$-Säure die Sulfogruppe in para-Stellung hat.

Die Trennung der beiden Säuren erfolgt mittelst der Nickelsalze, wobei zuerst das Salz der $\alpha$-Säure auskristallisiert.

Der Schmelzpunkt des $\alpha$-Amids ist 104—105°, nach anderen Angaben 110 oder sogar 128°.

Das Amid der $\beta$-Säure, die übrigens bei weitem im Überschuß entsteht, schmilzt bei 110°. Nach Claus und Wetzel (l. c.) wird die $\alpha$-Säure durch Permanganat nicht oxydiert, sondern verbrannt, während die $\beta$-Säure nach Claus und Wetzel (l. c.) und Moody o-Sulfobenzoesäure liefern.

Aber auch das Isopropylbenzol liefert niedrig schmelzende Sulfamide.

Aus dem Isopropylbenzol entstehen beim Sulfonieren auch zwei Säuren.

Spica (Gazz. chim. ital. 9, 433, Jahrbuch 1879, 760).

Claus und Tonn (Berichte 18, 1239).

von der Becke (Ber. 23, 3191).

Die beiden entstandenen Säuren, $\alpha$- und $\beta$-Säure, werden durch ihre Bariumsalze getrennt. Die $\alpha$-para-Säure soll nach Claus und Tonn in die $\beta$-meta-Säure übergehen, welche in Wasser viel löslicher ist als die $\alpha$-Säure. Der Schmelzpunkt des $\alpha$-Amids liegt

nach Claus und Tonn bei . . . . . 112°
nach Becke bei . . . . . 112°
nach Spica bei . . . . . 106—107°
nach R. Meyer und Baur (Ann. 219, 296) bei 107—108°.

Der Schmelzpunkt des $\beta$-Amides liegt nach Becke bei 93—94°, nach Claus und Tonn bei 127°. Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1,05) entsteht nach Claus und Tonn aus der $\beta$-meta-Säure m-Sulfobenzoesäure.

Dem gegenüber behauptet Spica durch Oxydation der Isopropylbenzolsulfosäuren einerseits eine Sulfamincarbonsäure erhalten zu haben, die beim Verschmelzen mit Kali Salicylsäure gab, andererseits liefert die andere Sulfosäure p-Oxybenzoesäure.

Zur Auffindung des Propylbenzols wurde nun folgender Weg eingeschlagen.

Aus synthetisch hergestelltem Normalpropylbenzol wurde das bisher noch nicht hergestellte Mononitroprodukt hergestellt, dieses wurde reduziert, die erhaltene Base wurde diazotiert und mit Wasser verkocht und so das Phenol erhalten. Dieses wurde in den phenolschwefelsauren Ester verwandelt und dieser mit Permanganat und Ätznatron oxydiert.

$$C_6H_5 \cdot C_3H_7 \rightarrow C_6H_4\begin{matrix}C_3H_7\\NO_2\end{matrix} \rightarrow C_6H_4\begin{matrix}C_3H_7\\NH_2\end{matrix} \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_4\begin{matrix}C_3H_7\\OH\end{matrix} \rightarrow C_6H_4\begin{matrix}C_3H_7\\OHSO_3\end{matrix} \rightarrow C_6H_4\begin{matrix}COOH\\OH\end{matrix}.$$

Der gleiche Weg wurde mit der Ölfraktion 153°—157° eingeschlagen.

### Darstellung des Mononitropropylbenzols.

Dieser Körper ist bisher noch nicht dargestellt worden; Fittig, Schäffer und König (Ann. 249, 324) beschreiben nur die Darstellung eines poly-Nitrokörpers. Nach Schultz und Flachsländer (J. pr. Ch. 66, 153) werden mono-Nitrokörper erhalten, wenn der betreffende Kohlenwasserstoff unter äußerst langsamen Zufließen des Nitriersäuregemisches bei niedriger Temperatur mehrere Stunden gerührt wird, dann soll die Temperatur langsam bis ca. 90° steigen.

50 g synthetisch hergestelltes Propylbenzol werden an der Turbine zuerst bei 10—20° ca. 5 Stunden gerührt, wobei man 90,05 g Nitriersäure bestehend aus 50,95 g Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) und 39,1 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,456) langsam zufließen läßt. Die Salpetersäure enthält die zur Nitrierung notwendige Menge mit 5%—6% Überschuß. Innerhalb dieser fünf Stunden wurde etwa die Hälfte des Säuregemisches zugefügt; in weiteren 4—5 Stunden wurde der Rest der Säure zugefügt, wobei die Temperatur bis 30° ansteigen darf. Hierauf wurde im Verlaufe von 5 Stunden die Temperatur äußerst langsam auf 85—90° gesteigert. Wird nach diesem Verfahren gearbeitet, so entwickeln sich fast gar keine Stickoxyde und die Ausbeute an Mononitrokörper ist fast der theoretischen gleich. Unangegriffenes Propylbenzol konnte überhaupt nicht nachgewiesen werden.

Der so erhaltene Nitrokörper wurde mit Wasser gewaschen und mit Wasserdampf überdestilliert. Statt 68,75 g des von der Theorie erforderten wurden 66,2 g gereinigter Mononitrokörper gefunden. Um die Stellung der Nitrogruppe zu konstatieren wurde folgender Versuch ausgeführt:

5 g des Mononitrokörper wurden mit Chromsäure (30,3 g) und 60 g Eisessig oxydiert; die Chromsäurelösung wird tropfenweise zugefügt, so daß jeder Tropfen sofort entfärbt wird.

Nach vierstündigem Kochen war die Oxydation beendet. Die Hauptmenge des Eisessigs wurde abdestilliert und der Rest in kaltes Wasser gegossen; bald schied sich eine Säure in fast reinen Kristallen ab. Diese hatten den Schmelzpunkt der p-Nitrobenzoesäure Fp. 238°.

Beim Einengen der Lösung wurden noch weitere Fraktionen erhalten; Orthonitrobenzoesäure konnte nicht nachgewiesen werden.

Wenn auch beim Nitrieren sich infolge sterischer Einflüsse hauptsächlich die p-Nitroverbindung gebildet haben dürfte, so muß doch unbedingt auch Orthonitropropylbenzol entstanden sein; dieses wurde augenscheinlich vom Chromsäuregemisch verbrannt.

Zum Beweise dessen wurden nebeneinander folgende zwei Versuche ausgeführt:

Chemisch reines o-Nitrotoluol wurde einerseits mit Chromsäuregemisch, andererseits mit verdünnter Salpetersäure gekocht. Durchs Chromsäuregemisch wurde ortho-Nitrotoluol vollständig verbrannt, orthonitro-Benzoesäure konnte nicht gefunden werden, während Salpetersäure neben nitrierten Produkten ortho-nitro-Benzoesäure lieferte. Es wurde nun eine zweite Probe des mono-Nitropropylbenzols mit verdünnter Salpetersäure gekocht, bis das ganze Öl verschwunden war. Nach Verdünnen der Lösung krystallisierte ein Körper aus, der sich durch fraktioniertes Kristallisieren in zwei Fraktionen teilen ließ:

die zuerst kristallisierende ist p-Nitrobenzoesäure Fp. 238°,
die später erscheinende ist Orthonitrobenzoesäure Fp. 141°.

Von der para-Nitrobenzoesäure wurde eine Stickstoffbestimmung gemacht.

Abgewogene Sustanz 0,2037 g
Abgelesen 14,8 ccm N bei 718 mm Druck und 17° C

| Berechnet für $C_6H_4NO_2COOH$: | Gefunden: |
|---|---|
| 8,4% N | 8,35% N. |

## Darstellung des Amido-Propylbenzols aus mononitro-Propylbenzol.

Das Amidopropylbenzol wurde bisher durch Erhitzen von Propylalkohol, Anilin und Zinkchlorid erhalten.

Louis (Berichte 16, 105) und Francksen (Ber. 17, 1221) behandeln gleiche Moleküle Propylalkohol und Anilin mit Chlorzink 8 Stunden lang im Bombenrohr auf 260°. Sie erhielten beide die para-Verbindung; die Base wurde durch ihr schwerlösliches Sulfat gereinigt, da das salzsaure Salz aus der ätherischen Lösung der Base durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas nicht fest erhalten werden konnte. Es schied sich immer im Äther eine rote Schichte ab, die aus dem salzsauren Propylamidobenzol besteht. Ferner wurde das Amidopropylbenzol von Willgerodt und Sckerl (Ann. 327, 301) und von Pictet (Ber. 21, 1111) zwecks Herstellung weiterer Derivate hergestellt.

Claus und Roques (Ber. 16, 910) versuchten die Base durch Erwärmen von p-Bromanilin und Propylbromid mit Natrium darzustellen; statt des erwarteten Amidopropylbenzols erhielten sie Propylanilin.

Da es gelungen war, vom Propylbenzol eine Monitroverbindung zu erhalten, mußte diese reduziert zu Amidopropylbenzol führen.

66,2 g nitro-Propylbenzol wurden mit 696,7 ccm Salzsäure und 278,6 g Zinnchlorür in einem Kolben tüchtig durcheinander geschüttelt, und nach längerem Schütteln am Wasserbad erwärmt; nach ca. $1^1/_2$—2 Stunden scheidet sich das in konz. Salzsäure unlösliche salzsaure Amidopropylbenzol aus der Lösung in reinem Zustande ab, welches abgepreßt und getrocknet wurde. Ausbeute gut.

2 g der salzsauren Base wurden in Wasser gelöst und mit einer konzentrierten Lösung vom Silbersulfat versetzt; nach Abfiltrieren des Chlorsilbers wurde die Lösung eingeengt, worauf beim Erkalten sich die schwefelsaure Base in schönen, fächerartig angeordneten Schuppen ausscheidet.

Das Sulfat zersetzt sich bei 200°. Fp. ca. 250°.

Eine Schwefelbestimmung ergab folgendes Resultat:

Abgewogene Substanz 0,1517 g
Abgewogenes $BaSO_4$ 0,0888 g

Berechnet für $\left(C_6H_4\begin{matrix}C_3H_7\\NH_2\end{matrix}\right)_2H_2SO_4$: Gefunden:

8,69 % S 8,83 % S.

10 g der salzsauren Base wurden in heißem Wasser gelöst und mit einer kaltgesättigten Lösung von Oxalsäure versetzt; beim Erkalten kristallisiert das Oxalat der Base in schwach rosagefärbten Nadeln aus. Fp. 145°.

Eine Verbrennung ergab folgendes Resultat;

Abgewogene Substanz 0,1630 g
Abgewogene $CO_2$ 0,3998 g
Abgewogenes $H_2O$ 0,1158 g

Berechnet für $\left(C_6H_4\begin{matrix}C_3H_7\\NH_2\end{matrix}\right)_2\begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix}$: Gefunden:

66,7 % C 66,9 % C
7,78 % H 7,9 % H.

Die aus der Base hergestellte Benzoylverbindung kristallisiert in schönen langen Nadeln; durch fraktionierte Kristallisation gelang es hier 2 Körper zu isolieren, von denen der zuerst auskristallisierende, die Benzoylverbindung des ortho-Amido-propylbenzol ist; Fp. 118—119°. (J. Gottlieb, Ber. 32, 962, Darstellung des ortho-Amidopropylbenzols aus o-Propylbenzamid mit Natriumhypobromid); die zweite stellt die Benzoylverbindung des p-Amidopropylbenzols dar. Fp. 115°.

### Darstellung des Phenols.

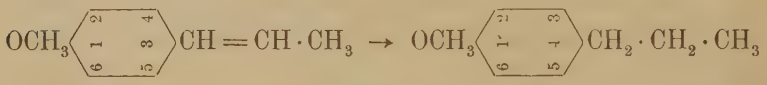
10 g der salzsauren Base werden wie gewöhnlich diazotiert und die diazorte Lösung mit Wasser verkocht, wobei ein Ersatz der Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe stattfindet.

Auf diesem Wege wurde das ortho- und para-Propylphenol bisher von Louis (Ber. 16, 105) hergestellt. Spica (Ber. 12, 295

(Gazz. chim.) geht von den beim Sulfonieren erhaltenen zwei isomeren Sulfosäuren aus, aus denen er durch Verschmelzen mit Ätzkali die Phenole erhält.

Ortho-Propylphenol siedet bei 224—226°, para-Propylphenol siedet bei 230—232°.

Klages (Ber. 32, 1438) erhält p-Propylphenol durch Reduktion des Anethols durch alkoholisches Kali.



Der zuerst gebildete Metyläther wird mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor verseift.

Zum n-Propylbenzol führte die Reduktion des Isosafrols, Ciamician und Silber (Ber. 23, 1162), ferner Jacobsen (Ber. 11, 1062).

Das auf oben beschriebenen Wege erhaltene Phenol wurde mit Wasserdampf überdestilliert und mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet und hierauf der Äther verdampft.

### Oxydation des Phenols zur Oxybenzoesäure.

Da bei einer direkten Oxydation des Phenols vollständige Spaltung des Moleküls eintritt, mußte das zu oxydierende Phenol an der Hydroxylgruppe geschützt werden, was entweder durch Verätherung oder Veresterung der Hydroxylgruppe erreicht wird.

In diesem Falle wurde das Phenol in das Kaliumsalz des Schwefelsäureesters verwandelt. Baumann (Ber. 11, 1907).

10 Teile Phenol werden mit 6 Teilen Ätzkali und 8—9 Teilen Wasser gekocht und auf 60—70° erkalten lassen; dazu gibt man 12,5 Teile feingepulvertes Kaliumpyrosulfat und hält nun das Gemisch ca. 8—10 Stunden zwischen 60 und 70° C.; hierauf wird mit siedendem Alkohol extrahiert und heiß filtriert. Das so erhaltene Propylphenolschwefelsäurekalium wurde nun nach Heymann und Königs (Ber. 19, 705) mit dem gleichen

Gewicht Ätzkali, in wenig Wasser gelöst, versetzt und tropfenweise eine 4% Permanganat hinzugefügt, wobei die Propylgruppe zur Carboxylgruppe oxydiert wird.

Vom ausgeschiedenen Braunstein wird abfiltriert, die Lösung mit Salzsäure stark sauer gemacht, wobei sich die entstandenen Schwefelsäureesterphenol-Carbonsäuren in Phenolcarbonsäuren und Schwefelsäure spalten, welche beim Einengen der Lösung und Erkalten auskristallisieren. Hier ist es zweckmäßig, das Einengen durch regelrechtes Abdestillieren vorzunehmen, da ein Teil der entstandenen Säuren mit Wasserdämpfen erheblich flüchtig ist. Aus dem erhaltenen Gemenge der Phenolcarbonsäuren schied sich zuerst die p-Oxybenzoesäure aus, die nach zweimaligem Umkristallieren den Schmelzpunkt: Fp. = 210° zeigte.

Aus den Mutterlaugen wurde Salicylsäure Fp. 155—156° in langen weissen Nadeln erhalten.

Die Verbrennung ergab folgendes Resultat:

| | |
|---|---|
| Angewandte Substanz | 0,1741 g |
| Gewogene $CO_2$ | 0,3892 g |
| Gewogenes $H_2O$ | 0,0707 g |

| Berechnet für $C_6H_4\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}$: | Gefunden: |
|---|---|
| 60,9% C | 60,98% C |
| 4,3% H | 4,54% H. |

Die gleichen Versuche wurden nun mit der Ölfraktion 153°—157° unternommen. Da sich aber durch fraktionierte Destillation Körper mit sehr benachbartem Siedepunkt nicht trennen lassen, war es vorauszusehen, daß sich unter den erhaltenen Produkten verschiedene andere noch finden werden, deren Trennung nur auf dem Wege fraktionierter Kristallisation möglich ist. In der Fraktion 153°—157° war nur eine durch sehr langsames, regelmäßiges und sehr oft wiederholtes Fraktionieren erreichte Anreicherung der bei dieser Temperatur siedenden Körper vorauszusehen.

Es wurden nun 100 g Kohlenwasserstoffgemisch mit 82,5 g konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1,452) und 107,6 g konz. Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) nach dem oben beschriebenen Verfahren nitriert; die Ausbeute beträgt 109 g Mononitrokörper, anstatt 137,5 g der theoretischen Ausbeute; 10,5 g Öl waren unverändert geblieben. Eine Trennung der flüssigen Mononitrokörper durch fraktionierte Destillation im luftverdünnten Raum hat zu keinem Resultat geführt.

Es wurden daher 100 g Nitrokörper mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert und aus der erhaltenen salzsauren Base die Benzoylverbindung, das Oxalat, das Pikrat und das Sulfat hergestellt; diese Körper wurden nun öfters umkristallisiert und versucht aus den einzelnen Kristallfraktionen die Derivate des Propylbenzols zu identifizieren. Die Pikrate lieferten wohl schön kristallisierende Körper, zersetzen sich aber fast alle bei der gleichen Temperatur; für eine Trennung kamen sie daher nicht in Betracht, da sie keinen wohldefinierten Schmelzpunkt haben.

Eine Verbrennung eines Pikrates lieferte folgendes Resultat:

| | | |
|---|---|---|
| Angewandte Substanzmenge | 0,1909 g | |
| Gewogene $CO_2$ | 0,3452 g | |
| Gewogenes $H_2O$ | 0,0779 g | |
| Berechnet für $C_9H_{11}NH_2 \cdot C_6H_2OH(NO_2)_3$: | | Gefunden: |
| | C = 49,4% | 49,32% C |
| | H = 4,39% | 4,56% H. |

Die Benzoylverbindungen lieferten beim fraktionierten Kristallisieren folgende Körper:

1. Benzoylverbindung Fp. 115°
2. „ „ 124°
3. „ „ 151°
4. „ „ 165°.

Die Körper vom Schmelzpunkte 115° ist die Benzoylverbindung des para-Amidopropylbenzols. Das äußere Aussehen stimmt genau mit dem aus synthetischem Propylbenzol her-

gestellten Körper überein; eine Verbrennung ergab folgendes Resultat:

| | |
|---|---|
| Angewandte Substanz | 0,1412 g |
| Gewogene Kohlensäure | 0,4150 g |
| Gewogenes Wasser | 0,0088 g |

| Berechnet für $C_{16}H_{17}NO$: | Gefunden: |
|---|---|
| 80,33% C | 80,17% C |
| 7,11% H | 6,99% H. |

Dies beweist das Vorhandensein des Propylbenzols im untersuchten Ölgemisch.

Die Oxalate kristallisieren in warzenförmig angeordneten Aggregaten: eine Fraktion hatte fast den gleichen Schmelzpunkt wie das Oxalat des aus synthetischem Propylbenzol hergestellten Amidopropylbenzols Fp. 145°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

Angewandte Substanzmenge 0,1802 g

Abgelesen 12,9 ccm Stickstoff bei 719 mm Druck und 19° C.

| Berechnet für $(C_9H_{11}N)_2 \cdot \begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$: | Gefunden: |
|---|---|
| 7,7% N | 7,9% N. |

Ein Teil der salzsauren Base wurde nun diazotiert und die erhaltene Lösung mit Wasser verkocht; das sich ausscheidende Gemenge von Phenolen wurde mit Wasserdampf überdestilliert, mit Äther aufgenommen und getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde das Phenolgemenge destilliert, wobei es zum größten Teil zwischen 215—240° überging. Die Fraktion 220°—235° wurde nach dem oben beschriebenen Verfahren (Baumann, Ber. 11, 1907, Heymanns und Königs, Ber. 19, 705) verarbeitet.

Eine Trennung der erhaltenen Phenolcarbonsäuren war nicht möglich, da die Löslichkeitsgrade zu geringe Unterschiede aufweisen und sich auch gegenseitig beeinflussen.

Eine Fraktion lieferte einen der Salicylsäure ähnlichen Schmelzpunkt 151° statt 155—56° und gab mit Eisenchlorid eine deutliche violette Färbung.

Darstellung eines Farbstoffes aus mono-Amidopropylbenzol und Schäfferscher Säure.

3 g der Base in Form ihres salzsauren Salzes wurden mit der theoretischen Menge Natriumnitrit und Salzsäure unter Eiskühlung diazotiert und zur Lösung der Diazoverbindung die berechnete Menge Schäfferscher Säure in schwach alkalischer Lösung zugefügt.

Sobald die Flüssigkeit Zimmertemperatur angenommen hat, wurde sie mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und der Farbstoff mit Kochsalz ausgesalzen. Er stellt ein dunkelbraunes Pulver dar.

Mit diesem Farbstoff wurde auf Wolle unter Zusatz von 15—20% Glaubersalz (1 : 10) und 5% Schwefelsäure eine 3 prozentige Ausfärbung vorgenommen, die eine schöne braune Nuance lieferte.

Durch die Identifizierung der Benzoylverbindung des Amidopropylbenzols und seines Oxalats, ferner durch die Auffindung der Salicylsäure unter den Oxydationsprodukten der Schwefelsäureester der Phenole ist das Vorhandensein des Propylbenzols im Steinkohlenteer bewiesen.

## Zusammenfassung.

Die im Steinkohlenteer bisher noch nicht aufgefundenen drei isomeren Aethyltoluole und das Propylbenzol lassen sich auf Grund vorstehender Versuche am zweckmäßigsten auf folgendem Wege nachweisen.

Mittels fraktionierter Sulfonierung mit 2 Mol. konz. Schwefelsäure werden die Hauptmengen des Mesitylens, Pseudocumols und meta-Aethyltoluols zuerst in der Kälte in Sulfosäuren verwandelt und durch fraktionierte Kristallisation der Sulfamide die betreffenden Körper getrennt.

Das in der Kälte unangegriffene Öl wird mit 2 Mol. konz. Schwefelsäure in der Wärme bei 50° C. behandelt, wobei das ortho-Aethyltoluol in seine Sulfosäure verwandelt wird, während die Hauptmenge des para-Aethyltoluols unangegriffen bleibt. Daneben wurden noch mehrere Sulfamide in kleinen Mengen gefunden, deren Konstitution nicht ermittelt werden konnte; es dürfte sich dabei um isomere Sulfamide der oben genannten Körper handeln, die sich nur in ganz verschwindend kleinen Mengen bilden.

Ferner ist es auch möglich, daß diese Sulfamide Abkömmlinge der bisher noch nicht aus der Solventnaphta isolierten Kohlenwasserstoffe sind, da sich bei genauerer Untersuchung zweifellos auch die Diäthylbenzole und ihre Homologen darin vorfinden werden.

Das Propylbenzol wurde in den in der Kälte sulfurierten Anteilen gefunden. Da die Menge der in reinem Zustande

isolierten Sulfamide des Propylbenzols zur sicheren Identifizierung nicht ausreichte, wurde ein anderer Weg eingeschlagen, diesen Körper zu identifizieren.

Die das Propylbenzol enthaltende Ölfraktion wurde nitriert und verschiedene aus dem Mononitrokörper dargestellte Derivate wurden mit den entsprechenden Derivaten des synthetisch hergestellten Kohlenwasserstoffs verglichen. Dabei wurde das vom Propylbenzol bisher unbekannte Mononitroderivat erstmalig hergestellt.

Die Konstitutionsbestimmung der im Verlaufe der Versuche erhaltenen Sulfamide wurde teils durch Oxydation zu den betreffenden Sulfamin-Carbonsäuren, teils nach Abspaltung der Sulfogruppe durch Oxydation zu den betreffenden Carbonsäuren vorgenommen.